

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LECOQ Jean-Claude

1^{re} THÈSE. — “ Contribution à l'étude des solutions de l'iodure de sodium dans le méthanol. ”

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
“ Les ammines du chlorure cuivrique. ”

Soutenues le 13 JUN 1934 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président*

BRUSSET }
MAITTE } *Examineurs*



(Janvier 1964)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN . . . M. ZAMANSKY

G. JULIA	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	CHAMPETIER	Chimie macromolécul.
PRENANT	Anatomie et Histologie comparée.	CUVILLIER	Micropaléontologie.
GRASSÉ	Evolution des êtres organisés.	JUNG	Géologie.
PREVOST	Chimie organique.	TRILLAT	Microscopie et diffraction électro.
WYART	Minéralo et Cristal.	WIEMANN	Chimie organ. et struc.
TEISSIER	Zoologie.	JACQUINOT	Spectroscopie et Phys. céleste (Orsay).
MANGENOT	Biol. Végét. (Orsay).	VASSY	Physique de l'Atmosphère.
AUGER	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES	Théorie physiques.
MONNIER	Physiologie générale.	AMIEL	Chimie générale.
PIVETEAU	Paléontologie.	HOGART	Minéralo et Cristallog.
ROCARD	Physique (ENS).	J. P. MATHIEU	Physique Optique.
CARTAN	Mathématiques (ENS).	COUTEAUX	Cytologie.
LAFFITTE	Chimie générale.	MAY	Zoologie (Orsay).
FAVARD	Géométrie supérieure.	CHOQUET	Théorie des fonctions et Topologie.
COULOMB	Physique du globe.	FELDMANN	Biologie végét. Marine.
Mlle COUSIN	Biol. animale (SPCN).	GUINIER	Physique des Solides (Orsay).
CHRETIEN	Chimie minérale.	JOST	Physiologie comparée.
DRACH	Zoologie.	FORTET	Calcul des Probabilités et Phys. mathém.
KASTLER	Physique (ENS).	SCHWARTZ	Calcul diff. et Intégral.
EPHRUSSI	Génétique.	CHOUARD	Physiologie végétale.
RIVIERE	Géol. SPCN et Sédimentologie (Orsay).	MALAVARD	Aviation (Tech. Aéron.).
GAUTHERET	Biologie Vég. (PCB).	BRELOT	Calcul diff. et Intégr.
LUCAS R.	Recherches Physiques.	NORMANT	Synthèse organique.
THOMAS A.	Biologie cellulaire.	BENARD	Chimie minérale.
ARNULF	Optique appliquée.	BUVAT	Botanique (ENS).
MORAND	Physique Enseignement.	DUGUE	Statistiques Mathém.
SOLEILLET	Physique (PCB).	SOULAIRAC	Psychophysiologie.
FORTIER	Mécanique Exp. des Fluides.	ULRICH	Physiol. Vég. Appliq.
PETIT	Biologie maritime.	MARECHAL	Optique théor. et Appli.
QUENEY	Météor. et dynamique atmosphérique.	KIRRMANN	Théories chimiques.
GALLIEN	Embryologie.	CHADEFAUD	Botanique.
EICHHORN	Botanique.	Mlle LE BRETON	Physiol. de la Nutrit.
DE CUGNAC	Biologie Vég. (SPCN).	LELONG	Application de l'analyse à la géométrie.
Mlle CAUCHOIS	Chimie Physique.	DEVILLERS	Anatomie et Hist. Compar.
THELLIER	Physique du globe.	EHRESMANN	Topologie Algébrique.
L'HERITIER	Biol. générale (Orsay).	FRANCON	Physique (SPCN).
GRIVET	Radioélectricité (Orsay).	GLANGEAUD	Géographie Phys. et Géol.
PONCIN	Mécanique générale.	GODEMENT	Mathématiques (MGP).
DUBREIL	Arith. et Théorie des Nombres.	PISOT	Tech. Math. de la Phys.
QUELET	Chimie organique.	ROCH	Géologie.
CAGNIARD	Géophysique appliquée.	SCHATZMANN	Astrophysique.

TERMIER	Géologie générale.	LUCAS G.	Géologie.
ZAMANSKY	Mathématiques générales.	ALLARD	Chimie Physique.
LENNUIER	Physique (MGP).	BERTHELOT	Phys. des particules Fondamentales (Orsay).
RIZET	Génétique (Orsay).	BRICARD	Météo. et Physique de l'Atmosphère.
ROUTHIER	Géologie appliquée.	Mme ALBE-FESSARD	Psycho-physiol.
Mme TONNELAT	Physique théorique.	FRIEDEL	Physique des solides (Orsay).
DIXMIER	Mathématiques (MPC).	M. JULIA	Etudes des Moléculaires complexes.
SOUCHAY	Chimie générale.	LENDER	Biol. Animale (SPCN) (Orsay).
AIGRAIN	Electrotechnique génér.	MAGAT	Physico-Chimie des radioéléments.
BRUSSET	Chimie systématique.	Mlle QUINTIN	Electrochimie.
M. LEVY	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	MONOD	Chimie du métabolisme.
Mme CHAIX	Chimie biologique.	BENOIT	Physiol. animale (Orsay).
Mme HUREL-PY	Biologie végét. (PCB).	DE POSSEL	Analyse numérique.
PIAUX	Chimie (MPC).	CHARLOT	Chimie analytique.
BRUN	Mécanique théorique des W	LEMÉE	Ecologie Vég. (Orsay).
BRUN	Mécanique théor. des fluides.	GUERIN	Chimie (MPC) (Orsay).
LEDERER	Chimie biolog. (Orsay).	CHATELET M.	Chimie (PCB).
Mme DUBREIL	Mathématiques (Agrég.).	JEAN	Physique Nucl. (Orsay).
Mme LELONG	Mathématiques II (ENS).	MATTLER	Physique (SPCN).
BELLAIR	Géologie (SPCN).	BERGERARD	Zoologie (Orsay).
COTTE	Physique électricité.	BERTEIN	Electronique (Orsay).
DUBOIS J. E.	Chimie organique.	BOUSSIÈRES	Radiochimie.
LAMOTTE	Zoologie (ENS).	Mme COUTURE	Thermo et Méc. Physique.
MICHEL A.	Chimie minérale (Orsay).	ELLENBERGER	Géologie des grandes régions du globe.
OLMER	Energétique générale.	FRANC	Biologie animale (PCB).
ROUAULT	Electricité (Orsay).	SCHNELL	Botanique tropicale.
GAUTHIER	Mécanique appliquée.	STOLKOWSKI	Physiologie végétale.
BARCHEWITZ	Chimie Physique.	ACHER	Chimie Biologique.
BROSSEL	Physique atomique.	BAUDOIN	Biologie animale (PCB).
BUSER	Physiologie comparée.	BEAUMONT	Biologie animale (SPCN).
CAMUS	Physiologie Vég. (Orsay).	BLAMONT	Géophysique-ionosphère.
CASTAING	Physique II Thermo (Orsay).	BOURREAU	Botanique.
CURIEN	Minéralo et cristallog.	CURIE D.	Physique (MGP).
MOYSE	Physiol. Vég. (Orsay).	DURAND-DELGA	Géologie.
NOIROT	Evolution des Etres Org.	FREON	Chimie organique (Orsay).
PANNETIER	Chimie générale.	HELLER	Physiol. végétale.
POSSOMPES	Zoologie.	TORTRAT	Calcul des Probabilités.
PULLMANN	Chimie quantique.	CAILLEUX	Géologie (SPCN).
TEILLAC	Physique Nucl. et Radio-activité (Orsay).	MAGNAN	Physique (SPCN).
TONNELAT	Biol. Physico-chim. (Orsay).	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie Théor. et à la Phys. Nucléaire.
VILLE	Econométrie.	Mlle FOURCROY	Biologie végét. (SPCN).
WILLEMAT	Chimie (PCB).	Mme CHOQUET-BRUHAT	Mécán. Analytique et Méc. céleste.
DODE	Chimie (Orsay).	Mlle VEIL	Physiologie générale.
FREYMAN	Recherches physiques.	LWOFF	Microbiologie.
GUINOCHET	Biol. Vég. (SPCN) (Orsay).	SIESTRUNCK	Mécán. Phys. et Expérím.
ROLLET	Chimie minérale.	LACOMBE	Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay).
Mlle JOSIEN	Chimie (SPCN).	BROCHARD	Physique (PCB) (Orsay).
CHEVALLEY	Géométrie algéb. et théorie des groupes.	CABANNES	Mécanique générale.
ARNOULT	Electronique (Orsay).		
CHAPELLE	Physique I (Orsay).		
DELANGE	Mathématiques I (Orsay).		
DENY	Mathématique Gén. (Orsay).		
GERMAIN	Mécanique théor. des fluides.		

LESIEUR	Mathématiques I (Orsay).	MEYER	Physique propédeutique.
MAZET	Mécan. générale (Orsay).	NICOLAS	Géologie appliquée.
CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique.	PANIGEL	Biologie générale.
COMOLET	Mécanique des Fluides.	RAVIER	Pétrographie.
CORABŒUF	Physiol. animale (Orsay).	ROSEAU	Méca. théor. des fluides.
DELLOUE	Physique de l'exosphère.	ROUBINE	Electronique.
GORENFLOT	Botanique II (Orsay).	SILBER	Chimie (PCB).
HOUILLOIN	Biologie animale (PCB).	UEBERSFELD	Electronique.
JULLIEN	Chimie (SPCN) (Orsay).	YVON	Théories physiques.
MALGRANGE	Technique Math. de la Physique (Orsay).	HERVÉ	Mathématiques.
OLIVIER	Anthropologie.	NERON	Mathémat. (MPC) (Orsay).
NOZERAN	Botanique II (Orsay).	Mme PECKERWIMEL	Astrophysique.
BLANC-LAPIERRE	Phys. (ENS) (Orsay).	BALKANSKY	Physique (MPC).
CHEVAUGEON	Botanique (Orsay).	LE CORRE	Electricité.
KAHANE	Mathématiques (Orsay).	DELCROIX	Physique théorique (Orsay).
SAMUEL	Mathématiques (ENS) fémin.	GOURDIN	Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
KOURGANOFF	Astronomie (Orsay).	LEHMANN	Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
THIRY	Mécanique céleste.	NATAF	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
ABELES	Physique (SPCN).	ECHALIER	Biologie animale (PCB).
AMAT	Physique (PCB).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
AUBOIN	Géologie.	LIORET	Physiologie végét. (Orsay).
Mme BENOIT-GUEUTAL	Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).	DARS	Géologie struc. et Géol. appliquée.
BOUGIS	Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).	CAMEFORT	Botanique (agrégation).
BRUHAT	Mathématiques (MPC).	VICHNIEWSKY	Mécanique industrielle.
BRUNN	Géologie historique (Orsay).	BLAQUIERE	Electronique (Orsay).
CHABBAL	Physique (MGP) (Orsay).	ARNOUS	Physique théorique.
DEHEUVELS	Mathématique Propé.	TATIBOUET	Chimie (CSU) (Orléans).
D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay).	MALLIAVIN	Mathématique propé. (Orsay).
FURON	Géologie (SPCN).	GAUDEMAR	Chimie Propéd.
Mme GANS	Génétique.	PEREZ Y JORBA	Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
GENEVES	Biologie végétale (PCB).	DAVID	Chimie (Agrég.) (Orsay).
GUILBERT	Physique (CUS) (Orléans).	BROUSSE	Mécanique théorique.
HUPE	Pétrographie.	ROSCH	Astronomie.
HOLLANDE	Biologie générale.		
LIONS	Analyse numérique.		
MAITTE	Chimie (PCB).		

Le Secrétaire général
R. POULLAIN.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552205_0073

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Henry BRUSSET qui, par ses conseils et sa bienveillante attention, m'a permis de réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur E. CALVET pour l'accueil sympathique qu'il m'a réservé dans ses laboratoires de l'Institut de Microcalorimétrie de MARSEILLE et grâce à qui j'ai pu me familiariser avec les méthodes de mesures microcalorimétriques.

Que Madame GILLIER-PANDRAUD trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les conseils qu'elle m'a prodigués aimablement pour la partie radiocristallographique.

INTRODUCTION

Quand on parle de solution, la première pensée qui vient à l'esprit est qu'il s'agit de solution aqueuse. Et pendant longtemps en effet, l'eau a été le solvant le plus employé. De très nombreuses études ont été effectuées en solution aqueuse et ce n'est que depuis relativement peu de temps que l'intérêt des recherches s'est porté sur l'étude des solutions non aqueuses.

C'est ainsi que de nombreux solvants non aqueux à constante diélectrique élevée sont actuellement très étudiés. Citons : l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, l'hydrazine, l'azoture d'hydrogène, etc.

Parmi tous ces solvants, les alcools offrent avec l'eau certaines analogies. Ce sont en effet des solvants polaires et de forte constante diélectrique ; notamment pour les trois premiers alcools primaires de la série. Cette propriété leur confère en particulier un pouvoir solvant important pour les composés ioniques.

Il y a très peu de composés liquides possédant une constante diélectrique plus élevée que celle de l'eau : nous citerons la formamide et les fluorure et cyanure d'hydrazine.

A titre indicatif, le tableau ci-dessous donne les valeurs des constantes diélectriques de quelques solvants :

Solvant	ϵ = constante diélectrique	t = température
Cyanure d'hydrazine	114,9	20° C
Formamide	109	20° C
Fluorure d'hydrazine	84	0° C
Eau	78,5	25° C
Méthanol	32,6	25° C
Ethanol	24,3	25° C
N-propanol	20	25° C

Nous pouvons donc nous attendre à une solubilité importante des halogénures alcalins dans l'eau, le méthanol et l'éthanol.

Il est curieux de constater que si des études assez nombreuses ont été faites sur les mélanges eau-alcool, peu de données sont encore connues sur les propriétés des solutions dans les alcools anhydres.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier quelques propriétés d'un sel ionique tel que l'iodure de sodium en solution dans le méthanol.

Nous avons suivi le plan suivant :

Tout d'abord, dans un premier chapitre nous établirons la courbe de solubilité de l'iodure de sodium dans le méthanol après avoir défini et contrôlé la pureté de nos produits. Quelques valeurs de la solubilité sont connues mais elles ne sont pas concordantes. La présence d'un solvate à trois molécules de méthanol sera contrôlée et sa température de dissociation déterminée.

Dans un second chapitre, nous établirons expérimentalement la courbe donnant la tension de dissociation du solvate en fonction de la température et nous discuterons des propriétés de celle-ci.

Le troisième chapitre sera consacré à l'utilisation des valeurs obtenues pour la tension de dissociation ; valeurs qui nous permettront de calculer quelques fonctions thermodynamiques du solvate ; énergie libre, enthalpie, entropie.

Dans un quatrième chapitre, nous nous attacherons à déterminer par une étude cristallographique aux rayons X, les caractéristiques cristallographiques principales du solvate, à savoir : le système cristallin, la dimension des paramètres de la maille et le groupe spatial. Nous nous heurterons pour ces mesures à des difficultés dues à la température peu élevée de décomposition du solvate, ce qui nous obligera à utiliser un dispositif propre à le maintenir à une température suffisamment basse pour éviter sa décomposition ainsi qu'une agitation thermique trop importante.

Finalement dans un cinquième chapitre nous tenterons de mettre au point une méthode de mesure microcalorimétrique de la chaleur de dissolution d'un sel dans un solvant volatil. L'appareil utilisé sera le microcalorimètre E. Calvet et nous verrons comment appliquer ses possibilités à notre problème. Nous mesurerons ainsi la valeur de dissolution de l'iodure de sodium dans le méthanol dans le domaine des concentrations élevées.

Nous espérons ainsi que les résultats que nous aurons obtenus contribueront à une meilleure connaissance des propriétés de l'iodure de sodium dans le méthanol.

CHAPITRE I

ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE DE SOLUBILITÉ

I --- CONDITIONS EXPÉRIMENTALES GÉNÉRALES

Une étude des solutions alcooliques de l'iodure de sodium comme d'ailleurs pour toutes les solutions alcooliques ne peut se concevoir sans une référence constante à l'influence de l'eau.

En effet, l'hygroscopicité du méthanol et des halogénures alcalins est importante et il est nécessaire de bien connaître les conditions expérimentales dans lesquelles on travaille.

Nous allons donc examiner ces conditions et définir quelles précautions nous avons dû prendre pour réduire au minimum les risques d'erreurs introduits par la présence d'eau.

Nous donnerons aussi les méthodes d'analyse employées pour les produits que nous utilisons.

APPAREILLAGE

Comme nous venons de l'indiquer, le problème principal est celui de l'eau. Les auteurs qui ont étudié des sujets semblables employaient des appareillages compliqués, mais les manipulations telles que transvasements, pesée, etc. étaient effectuées à l'air libre.

Nous avons à notre disposition une hotte étanche du type « modèle atomique », avec armature d'acier et parois en plexiglass.

Les manipulations étaient effectuées à l'intérieur de cette hotte grâce à deux gants de caoutchouc. Les produits étaient introduits par l'intermédiaire d'un sas. Des prises de courant électrique et de fluides relient l'intérieur de la hotte à l'extérieur.

Le desséchage de l'air était assuré par des desséchants chimiques : chlorure de calcium, anhydride phosphorique, actigel coloré. La méthode est assez longue car il faut laisser les produits dans la hotte pendant quelques jours, puis les remplacer avant d'avoir une atmosphère anhydre. L'actigel coloré nous indiquait qualitativement où en était l'opération.

Nous avons pensé à employer un hygromètre à cheveux, mais malheureusement cet appareil est aussi sensible aux vapeurs de méthanol qu'à l'eau. Le fait d'introduire du méthanol dans une enceinte anhydre faisait varier l'hygromètre au point qu'il indiquait parfois un degré hygrométrique supérieur à celui de l'air ambiant.

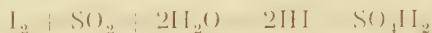
La plupart des manipulations se font dans la hotte : préparation des solutions, préparation des pesées, étude de la solubilité, etc. Pour effectuer les pesées, les produits sont placés dans des récipients fermés à l'aide de bouchons rodés et peuvent alors être sortis de la hotte.

Les dosages, par contre, peuvent se faire à l'air libre.

PRODUITS UTILISÉS

Dosage de l'eau par la méthode de Fisher.

Cette méthode est basée sur la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux par l'iode en présence d'eau.



C'est une réaction équilibrée, qui d'après Fisher est déplacée vers la droite en fixant les acides iodhydrique et sulfurique sous forme de sels de pyridinium.

La fin du titrage peut se voir à l'œil nu pour une personne exercée. Il suffit de voir apparaître (ou disparaître si le dosage est effectué en retour) la teinte caractéristique de l'iode.

Toutefois, la précision de la mesure est bien meilleure et bien plus reproductible si l'on utilise deux électrodes reliées à un œil magique ou à un cadran, on peut alors opérer des dosages à la goutte. C'est ce type d'appareil que nous avons utilisé.

Nous avons appliqué la méthode par dosage en retour.

L'appareil est essentiellement constitué de deux burettes se déversant dans un flacon où les électrodes trempent dans le milieu réactionnel. Ces deux burettes sont reliées à deux flacons contenant les liquides de réaction et qui servent de réserve de remplissage. Celui-ci s'effectuant par pression avec une petite poire en caoutchouc. Le tout est à l'abri de l'air ambiant et les communications avec l'extérieur se font au travers de tubes remplis d'actigel.

Principe de la méthode en retour.

La première burette contient la liqueur de Fisher (gaz sulfureux dans le pyridine), la seconde contient du méthanol faiblement hydraté qui servira d'étalon.

La mesure s'effectue alors de la façon suivante :

- a) on verse dans la fiole de réaction un volume connu de liqueur de Fisher, puis l'on verse du méthanol étalon jusqu'à neutralisation de l'iode.
On connaît ainsi le volume de méthanol étalon correspondant à 1 centimètre cube de liqueur de Fisher.
- b) On introduit alors un poids d'eau connu par pesée au 1/10 mg par différence (trois gouttes environ) d'où une erreur relative inférieure au millième ; puis on verse de la liqueur de Fischer en excès et l'on dose l'excès par le méthanol étalon. On connaît donc par différence le volume de liqueur de Fisher nécessaire à neutraliser un poids d'eau connu.
- c) On introduit alors dans la fiole un poids connu du liquide à doser (en l'occurrence du méthanol) l'erreur relative est encore bien plus faible que précédemment puisque l'on pèse plus de 10 gr de méthanol. On verse encore de la liqueur de Fisher en excès que l'on dose par le méthanol étalon. On en tire alors le poids d'eau contenu dans le liquide à doser.

MÉTHANOL

1° Définitions antérieures.

Nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune analyse précise du méthanol utilisé par les auteurs auxquels nous nous sommes référé.

Ainsi, Lloyd, Brown, Glynwyn, Bonnell et Jones (1) indiquent par exemple, la densité du méthanol utilisé : $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,78661$ et Turner et Bessett (2) indiquaient seulement que leur méthanol était desséché sur de la chaux.

On ne peut donc tirer de ceci des renseignements précis : soit que les données des auteurs ne correspondent pas aux valeurs admises actuellement, soit que tout simplement les auteurs ne donnent aucune précision.

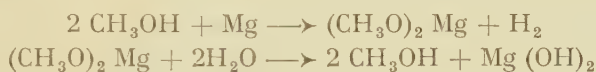
2° Méthanol commercial.

Il est théoriquement pur, mais l'analyse nous montre qu'il contient de 0,1 à 0,2 % d'eau en poids. Il est donc nécessaire de le purifier et nous avons employé la méthode suivante utilisée au laboratoire et dont voici le principe :

On place dans un ballon 10 grammes de magnésium en copeaux et 500 ml de méthanol commercial. On laisse réagir sans chauffer pendant douze heures. Il se forme du méthylate de magnésium qui est décomposé par l'eau en reformant du méthanol avec un précipité d'hydroxyde de magnésium.

Il suffit alors de distiller le méthanol sous azote desséché (par barbotage dans l'acide sulfurique à l'entrée et passage sur chlorure de calcium à la sortie de l'appareil afin d'éviter l'humidité de l'air.

Les réactions sont les suivantes :



3° Méthanol purifié.

Le méthanol purifié est recueilli et conservé dans des flacons rodés qui sont aussitôt placés dans la hotte étanche. La pureté de ce méthanol en pourcentage d'eau est très bonne et a été contrôlée par la méthode de Fisher exposée plus haut. Voici les résultats que nous avons obtenus :

4° Résultats.

Nous avons trouvé que 8,1 cc de méthanol étalon correspondaient à 3 cc de liqueur de Fisher.

Nous avons versé 0,1256 gr d'eau et 56 cc de liqueur de Fisher en excès qui a été neutralisée par 14,5 cc de méthanol étalon. On en tire que 50,7 cc de liqueur de Fisher ont été nécessaires pour réagir sur 0,1256 gr d'eau.

C'est-à-dire que 1 cc de liqueur neutralise 0,0024 gramme d'eau.

Nous avons alors opéré avec du méthanol commercial puis du méthanol distillé, ce qui a donné les résultats suivants :

	Pureté du méthanol en pourcentage pondéral
Méthanol commercial qualifié de « pur »	99,88
Méthanol distillé depuis 2 mois	99,98
Méthanol fraîchement distillé	99,99

Ces mesures sont parfaitement reproductibles et seule varie la troisième décimale.

Pour avoir une bonne précision, il faut opérer sur des quantités de produits suffisantes.

C'est la valeur 99,99 % que nous admettons par la suite car le méthanol était régulièrement distillé au fur et à mesure des besoins.

L'IODURE DE SODIUM

C'est un sel hygroscopique qui, laissé à l'air s'hydrate (prenant en masse) et qui forme avec l'eau deux hydrates à 2 et 5 molécules d'eau, lesquels seraient stables respectivement de $-13^{\circ}5$ à $65^{\circ}C$ et de $-31^{\circ}5$ à $-13^{\circ}5$ (5).

1^o Définitions antérieures.

Les auteurs sont assez peu précis quant à la pureté des produits qu'ils emploient.

Ainsi, Lloyd, Brown, Glynwyn, Bonnell et Jones en 1928, qui ont étudié les équilibres entre de nombreux sels et alcools indiquent un pourcentage d'impuretés, mais non point la nature de celles-ci. Ils affirment pour l'iodure de sodium qu'il était à 100 %.

Quant à Turner et Besset, en 1913, ils notent simplement que leurs sels étaient purs « d'après l'analyse ».

2^o Iodure de sodium commercial.

Nous avons utilisé l'iodure de sodium de la Société Prolabo, maison à laquelle nous avons demandé de nous communiquer les caractéristiques analytiques de ce produit, classé par eux « R.P. pur et Sec ».

Les valeurs qui nous ont été données sont des pourcentages maxima qui sont les limites supérieures de leurs normes de fabrication.

Ces valeurs sont les suivantes :

	% en poids
Métaux lourds (Pb)	0,0010
Fe	0,0010
Ba	essai négatif
Ca + Mg	— —
NH ₄	0,0050
Cl	0,0500
IO ₃	négatif
SO ₄	0,0050
SH	négatif
CN	négatif
As	0,0002

Nous pouvons donc compter sur une pureté de sel d'eau minimum 99,94 %.

Mais ces valeurs ne nous donnent aucune indication sur le pourcentage d'eau que peut contenir ce corps. En effet, bien qu'il soit vendu sous l'appellation « pur et sec » et que son degré de siccité soit peu important pour beaucoup d'applications, il nous intéresse particulièrement afin de savoir dans quelles limites nous travaillons.

Le moyen le plus simple a donc été de sécher le corps à l'étuve à 120-130° C. S'il y avait une fraction de produit engagée sous forme d'hydrate, celui-ci serait détruit puisque le dihydrate n'est stable que jusqu'à 65° C. On peut estimer de plus que cette température est suffisante pour éliminer également l'eau d'absorption. De plus, cette température n'est pas gênante car l'iodure de sodium, très stable thermiquement ne fond qu'à 651° C. L'oxydation en iodate n'est pas à craindre car elle ne commence qu'entre 400 et 450° C (Pascal citant Berthelot (3)).

Plusieurs essais nous ont amené au résultat suivant, selon les échantillons de Prolabo, nous trouvons entre 2,5 et 3 % d'eau en poids.

3° Analyse de l'iodure de sodium.

Nous aurons besoin par la suite d'effectuer des dosages de l'iodure de sodium. Nous allons donc expliquer ici les méthodes que nous avons employées.

Il existe deux méthodes principales de dosage du sodium l'une par précipitation à l'uranyle acétate de zinc, l'autre par calcination du sulfate de sodium. Mais il est plus simple de doser l'iode.

Le dosage de l'iodure est plus commode. On peut précipiter l'iodure d'argent qui est très peu soluble, le filtrer et le sécher à l'étuve.

Ce dosage gravimétrique a l'avantage d'être relativement rapide. Du point de vue opératoire il faut, afin de déplacer l'équilibre, ajouter quelques millilitres d'acide nitrique concentré après avoir ajouté le nitrate d'argent, puis chauffer une minute à l'ébullition et laisser reposer à l'abri de la lumière avant de filtrer, car, bien que moins sensible à la lumière que le chlorure d'argent, l'iodure d'argent risque de former un peu d'argent métal.

Nous avons utilisé cette méthode chaque fois que nous ne pouvions faire autrement. En effet, dans la plupart des cas, nous n'avions à analyser qu'une solution ne contenant qu'un seul sel, à savoir, l'iodure de sodium. Dans ce cas, nous évaporions simplement à l'étuve vers 110-120° C et seul restait le solide sec.

Nous avons fait quelques mesures de comparaison afin de vérifier les deux méthodes. Les résultats obtenus sont aussi bons dans les 2 cas et souvent même meilleurs dans le second cas car il n'y a pas de perte, du fait qu'il y a moins de transvasement à faire, tels que ajustage à un volume connu dans une fiole jaugée, erreur sur le volume prélevé, filtration du précipité, etc.

Effectivement dans le cas de la précipitation de l'iodure d'argent les valeurs sont régulièrement inférieures d'environ 0,50 % à celles de la deuxième méthode. Ainsi, pour 3,550 gr de solution, l'évaporation donne 2,205 gr d'iodure de sodium sec. Une précipitation à l'iodure d'argent donne 3,434 gr de iodure d'argent. Ce qui correspond à 2,193 gr d'iodure de sodium. La différence entre les deux méthodes est donc d'environ 0,5 %.

III -- SOLUBILITÉ DE L'IODURE DE SODIUM DANS LE MÉTHANOL

Une étude des propriétés de l'iodure de sodium dans le méthanol commence par l'établissement de la courbe de solubilité de ce sel en fonction de la température ; l'établissement de cette courbe est d'autant plus intéressant que l'iodure de sodium est non seulement particulièrement soluble dans le méthanol mais qu'il donne un composé à 3 molécules de méthanol, comme nous le verrons plus loin. Nous pourrions donc préciser la limite d'existence de ce composé, c'est-à-dire plus spécialement sa température de fusion, qu'elle soit congruente ou non.

Cette étude aura un autre avantage qui sera de nous renseigner sur la validité des valeurs données dans la littérature. En effet, celles-ci ne sont pas concordantes et varient nettement d'un auteur à l'autre.

C'est en 1913 que Turner et Bessel (2) ont fait paraître un travail sur la solubilité d'halogénures alcalins dans quelques alcools. La valeur relative à la solubilité de l'iodure de sodium dans le méthanol était de 90,35 grammes pour 100 gr de solvant, à la température que nous avons supposée être de 25° C car ils ne l'indiquaient pas. Ces auteurs avaient signalé aussi l'existence d'un composé entre INa et CH_3OH qui répondait à la formule globale $\text{INa} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ et ils donnaient les précisions suivantes sur la stabilité de ce composé :

A 25° C, la phase solide serait le sel anhydre (INa) et un refroidissement jusqu'à 15° C permettrait à la solution de laisser déposer des cristaux ayant l'aspect de fines aiguilles. Ces cristaux étaient efflorescents à l'air. Ils concluaient en disant qu'ils n'avaient trouvé aucun autre composé, bien que la dissolution sel-alcool soit très exothermique.

Précédemment, De Bruyn en 1892 avait trouvé pour valeur de la solubilité 77,7 gr de sel pour 100 gr de solvant à 22° 5. Puis Rohland en 1898 et Walden en 1906 proposaient 83,3 gr de sel pour 100 gr de solvant à la « température ordinaire ».

Par la suite, en 1928, Ellis Lloyd, Conrad Bevan Brown, David Glynwyn, Robert Bonnell et William Jacob Jones, dans un travail sur des équilibres entre quelques sels et quelques alcools ont construit la courbe de solubilité entre 10° C et 60° C. Cette courbe est la seule que nous ayons trouvée dans la littérature. Les valeurs indiquées ne concordent pas non plus avec celles des autres auteurs.

Finalement Larson et Hunt en 1939, trouvèrent une valeur de 80,53 gr d'iodure pour 100 gr de méthanol à 25° C.

Devant les écarts notables que nous avons relevés d'un auteur à l'autre, nous nous sommes attaché à établir cette courbe de solubilité en employant des produits aussi bien définis que possible comme nous l'avons indiqué précédemment.

APPAREILLAGE ET MODE OPÉRATOIRE

Nous utiliserons deux méthodes :

- méthode d'équilibre à température constante pour les températures élevées,
- méthode par analyse thermique (température décroissante) pour les températures les plus basses.

Nous allons voir tout d'abord en quoi consistent ces deux méthodes et nous nous expliquerons plus loin sur les raisons qui nous les ont fait choisir en fonction de la température à laquelle nous travaillions.

1° Méthode d'équilibre.

D'une façon générale l'étude de la solubilité se fera dans la hotte, donc en atmosphère anhydre.

Nous opérons dans un bain d'huile de silicone placée dans un cristallisateur. Dans celui-ci est plongé un bœcher de forme haute, dans lequel se trouve la solution à étudier. Le bœcher est entouré d'un serpentín en verre dans lequel on fait circuler un liquide thermostaté. En l'occurrence de l'eau qui est envoyée dans le serpentín par une pompe à circulation faisant partie d'un thermostat. Ce dernier est placé à l'extérieur de la hotte. L'huile de silicone à plusieurs avantages.

Tout d'abord sa grande capacité calorifique (nous n'avons aucune valeur exacte de celle-ci) qui fait que la variation de température extérieure est insensible et d'autre part sa faible tension de vapeur qui ne risque pas d'altérer l'atmosphère desséchée de la hotte.

Il importe peu que le liquide thermostaté soit à une température légèrement différente de celle du bain d'huile pourvu que l'on atteigne un équilibre de température stable.

La solution que l'on place dans le bécher contient un excès de sel. Une agitation constante de celle-ci est alors réalisée par un agitateur magnétique situé sous le cristallisateur.

La dissolution sel-alcool est très exothermique et la température de la solution au départ peut être supérieure de plusieurs degrés à celle que l'on désire obtenir. Il est donc nécessaire d'agiter la solution pendant un temps assez long avant d'atteindre la température stable désirée, ce dont on se rend compte par des lectures du thermomètre à intervalles de temps réguliers.

De plus, l'équilibre solution-phase solide est lui aussi long à obtenir et nous nous sommes aperçu qu'il n'était atteint qu'au bout de plusieurs heures. (En faisant des prélèvements à intervalles de temps réguliers.)

En conséquence, ce n'est qu'après plusieurs heures d'agitation (4 heures en moyenne) que l'on peut espérer avoir des mesures correctes.

Pour effectuer ces mesures, se présente un autre inconvénient : c'est la séparation phase solide-solution. En effet, la solution saturée est visqueuse et ralentit d'autant la décantation. Il faut donc attendre que la solution surnageante soit claire avant de faire un prélèvement pour analyse. Ce prélèvement doit donc être fait en prenant soin de n'entraîner aucune particule de la phase solide.

Nous avons utilisé pour prélever la solution, une simple pipette à laquelle nous avons adapté une poire en caoutchouc à 3 voies (« Pumpett ») permettant d'aspirer et de refouler un liquide.

Jusqu'à la température ordinaire il n'y a pas d'inconvénients mais pour des températures supérieures, il convient de réchauffer préalablement la pipette pour éviter que la solution prélevée ne cristallise sur les parois froides.

Le prélèvement est ensuite versé dans une fiole à bouchon rodé et qui aura été préalablement tarée. On peut alors sortir celle-ci de la hotte, la peser et effectuer le dosage de l'iodure de sodium soit par argentimétrie soit par évaporation à l'étuve.

2° Analyse thermique.

La méthode d'équilibre consistait à fixer la température et à analyser la solution une fois l'équilibre atteint à saturation.

L'analyse thermique au contraire consiste à partir d'une solution non saturée, à abaisser la température et à observer à quel moment la solution sera saturée (il y aura alors précipitation).

Nous avons employé cette méthode pour les températures inférieures à la température ambiante après nous être assuré que la méthode d'équilibre nous donnait des résultats concordants.

Les solutions sont préparées sous la hotte directement dans le cylindre de verre dans lequel nous avons opéré. Il est nécessaire d'avoir une solution sans particule solide, aussi, chaque fois qu'il restait quelque particule en suspension nous ajoutions quelques gouttes de méthanol jusqu'à obtenir une liqueur limpide. Nous faisons alors un prélèvement pour analyser et nous abaissions la température de façon régulière.

La solution était placée dans un cylindre de verre de 2 cm de diamètre environ afin d'avoir une température et un milieu bien homogènes.

De plus, un petit agitateur magnétique placé dans le fond du tube brassait continuellement le milieu.

Ce tube était disposé dans un autre plus grand que lui, servant en quelque sorte de volant thermique et le tout, entouré d'un serpentín, baignait dans l'huile de silicone.

Le refroidissement était assuré pour les températures supérieures à 15° C par un ultra-thermostat « Colora » refroidi par de la glace et pour les températures inférieures à 15° C par une pompe à circulation envoyant directement de l'eau à 0° dans le serpentín.

Nous pouvions ainsi obtenir un refroidissement relativement lent permettant de descendre la solution à 3° C.

La température était lue sur un thermomètre au dixième, étalonné, et relevée toutes les minutes ou deux minutes sauf aux alentours du point de cristallisation ou des relevés plus fréquents étaient faits afin d'avoir plus précisément la température de cristallisation commençante.

3° Critique de ces deux méthodes appliquées au cas de solvants-volatils.

— la méthode d'équilibre est excellente car elle est théoriquement simple à utiliser.

Pratiquement elle comporte quelques inconvénients.

Tout d'abord le temps nécessité par la dissolution avant d'arriver à saturation et qui est comme nous l'avons vu de plusieurs heures. Ensuite la difficulté de maintenir pendant des heures la solution à température constante. Et enfin le prélèvement qui doit être fait une fois l'agitation terminée (afin d'éviter l'entraînement de particules solides) et qui de ce fait risque d'introduire dans la solution un gradient de température difficile à estimer.

Dans le cas de l'analyse thermique, l'inconvénient majeur provient de l'évaporation. Elle ne peut donc parfaitement convenir au-delà de la température ambiante. En effet, la hotte est saturée en vapeur du solvant à la température extérieure, si l'on porte la solution à quelques degrés au-dessus, afin de rétablir l'équilibre il se produira une évaporation d'où un changement de composition. Or, comme on fait le prélèvement au début de la manipulation, on n'aura plus le même titre au moment de la cristallisation.

Il apparaît donc que cette méthode ne pourra s'appliquer qu'à des températures inférieures à l'ambiante ce qui limite les risques d'évaporation.

4° La phase solide.

Lors de l'établissement de la courbe de solubilité, nous nous sommes trouvé, suivant que la température était inférieure ou supérieure à 26° 5 en présence de deux phases solides qu'il nous fallait déterminer.

La méthode employée pour l'analyse de chacune de ces phases est simple. Nous opérons dans la boîte à gants. Dans les 2 cas nous filtrons sous vide la liqueur contenant la phase solide en maintenant le creuset filtrant à une température telle que nous soyons toujours en présence d'une phase solide unique. Le solide était alors prélevé et placé dans des flacons rodés préalablement tarés. Il ne restait plus qu'à faire une analyse comme celle que nous avons précédemment décrite.

Il est bien évident que nous n'avons pas fait pour chaque point porté sur la courbe une détermination de la phase solide. Les mesures ont été effectuées pour quelques points particulièrement choisis, déterminant les limites de chaque domaine.

RÉSULTATS

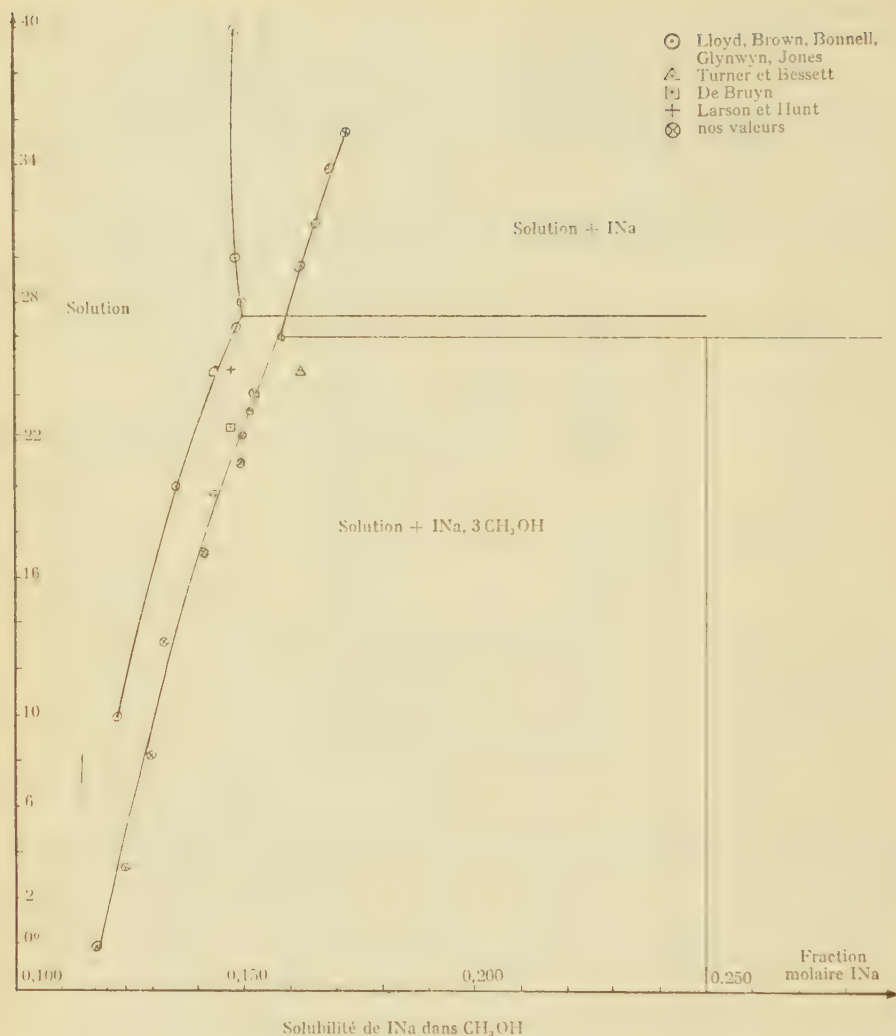
Nous donnons ci-dessous un tableau des résultats que nous avons obtenus.

Comme de nombreux auteurs indiquent les solubilités en grammes de sel pour 100 grammes de solvant nous porterons à la fois la fraction molaire, le pourcentage pondéral et l'indication de la phase solide.

T° C	fraction molaire du sel	% en gr de sel pour 100 gr de méthanol	phase solide
— 0,2	0,1178	62,5	INa, 3CH ₃ OH
+ 3,4	0,1245	66,5	—
8,2	0,1295	69,6	—
13,3	0,132	71,1	—
17,1	0,141	76,5	—
19,8	0,143	77,9	—
21	0,1475	80,6	—
22,15	0,149	81,5	—
23,5	0,151	82,6	—
24	0,152	83,4	INa, 3CH ₃ OH
26,5	0,1583	88	INa
29,6	0,1624	90,7	—
31,5	0,1655	92,8	—
33,9	0,1684	94,7	—
35,4	0,1717	97	—

A titre de comparaison, voici les valeurs données par différents auteurs après avoir changé les unités.

T° C	fraction molaire du sel	% en gr	phase solide	Auteurs
10	0,122	65,0	INa, 3CH ₃ OH	Lloyd,
20	0,1348	72,9	—	Brown,
25	0,1429	78,0	—	Glynwyn,
27	0,1481	81,3	—	Bonnell,
28	0,1489	81,8	—	Jones 1928
30	0,1481	81,4	INa	
40	0,1471	80,7	—	
50	0,1462	80,1	—	
60	0,1451	79,4	—	
25	0,1620	90,35		Turner et Bessett 1913
22° 5 temp. ord.	0,1426 0,1512	77,7 83,3		De Bruyn 1892
25°	0,1469	80,53		Larson et Hunt 1939



Etude de la phase solide.

Nous avons trouvé, comme nous le signalions plus haut, 2 phases solides.

Au-dessus de 26° 5 on a toujours le sel anhydre ; mais en dessous de cette température, le solide est un composé d'addition mentionné déjà par Turner et Bessett en 1913 et qui répond à la formule globale : $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$.

L'analyse de ce composé s'est révélée assez délicate car ce corps outre qu'il se décompose à 26° 5 est efflorescent du fait qu'il perd très aisément son alcool, et il est de plus, hygroscopique. Il nous a donc fallu opérer constamment dans la boîte à gants.

Nous pensions au départ et puisque les cristaux formés en laissant reposer une solution étaient en grande taille, n'avoir qu'à sécher rapidement ceux-ci sur du papier filtre, pour les obtenir pratiquement secs. Mais nous déchantâmes vite, car ces cristaux, nous ne nous en aperçûmes que plus tard, qui ont la forme de longs prismes hexagonaux (dont la longueur atteint facilement plusieurs centimètres) sont creux et par conséquent relient

une partie de la solution mère qui vient fausser les résultats de l'analyse. Résultats d'autant plus inexacts que (nous nous en sommes rendus compte sur la courbe) la solution en équilibre avec le composé à sa température de fusion est beaucoup plus riche que lui en solvant.

Nous avons donc pensé qu'en faisant cristalliser directement la solution dans un creuset filtrant suffisamment réfrigéré, puis en filtrant sous vide nous obtiendrions des cristaux pratiquement exempts de solution mère. Nous nous sommes rapproché du rapport stoechiométrique, mais les résultats n'étaient pas satisfaisants.

Finalement, c'est en faisant cristalliser la solution sur le verre fritté du creuset filtrant, et en agitant constamment celle-ci de façon à n'avoir que des cristaux les plus petits possibles (l'agitation suffisait à les briser) que nous avons pu obtenir des valeurs parfaitement reproductibles.

Ainsi alors que nous trouvions dans le premier cas, pour le rapport $\frac{\text{moles CH}_3\text{OH}}{\text{moles INa}}$ des valeurs oscillant entre 3,3 et 3,4 et dans le second cas, de 3,10 à 3,15, nous avons obtenu en opérant par agitation tout au long de la cristallisation, des rapports variant entre 3,01 et 3,05.

Notons au passage que ces cristaux, dont nous avons déjà dit qu'ils se présentaient sous la forme de longs prismes hexagonaux creux sont parfaitement translucides et cristallisent facilement.

DÉTERMINATION PLUS PRÉCISE DU POINT DE FUSION

Afin de déterminer plus exactement la température de fusion du composé et par conséquent le palier d'invariance où se trouvent en équilibre les trois phases : solution, méthylate, iodure de sodium, nous avons procédé de la façon suivante :

Une quantité suffisante de cristaux secs est placée dans le fond d'un tube de faible diamètre, ainsi qu'un thermomètre étalonné. Le reste de l'appareillage est le même que celui utilisé précédemment ; on chauffe alors progressivement et l'on relève la température. Au moment de la fusion le système est invariant (3 phases) et on observe un palier de température.

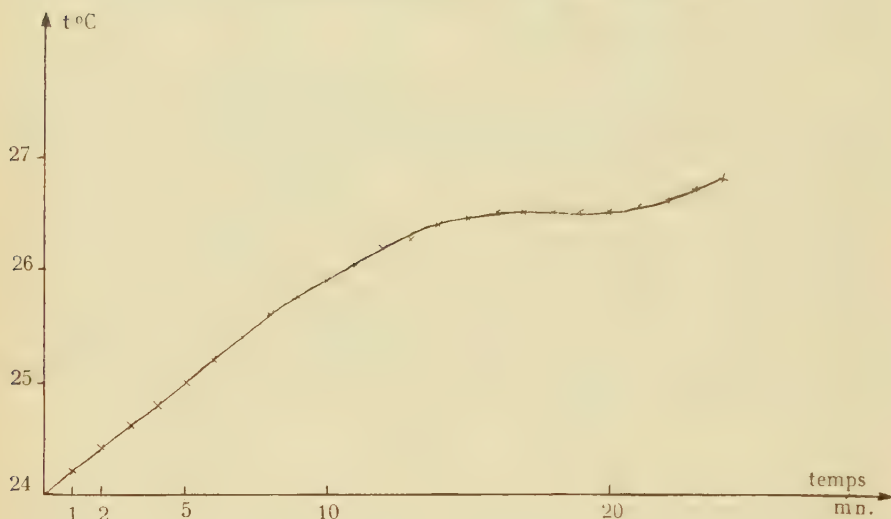
Nous donnons ci-après par exemple les valeurs trouvées au cours d'une mesure.

Temps en mn	Température en °C	Temps en mn	Température en °C
0	24,00	13	26,25
1	—,20	14	—,40
2	—,40	15	—,45
3	—,60	16	—,50
4	—,80	17	—,50
5	25,00	18	—,50
6	—,20	19	—,50
7	—,40	20	—,50
8	—,60	21	—,55
9	—,75	22	—,60
10	—,90	23	—,70
11	26,05	24	—,80
12	26,20	25	—,90

Cette température a été déterminée à $1/10^e$ de degré près : soit $26^{\circ}5 \pm 0,1$.

Nous verrons par la suite que des mesures de tensions de dissociation sont venues confirmer la validité de cette température de fusion.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION DE $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$



PRÉCISION DES RÉSULTATS

Méthode d'équilibre.

Les causes d'erreur sont principalement au nombre de trois :

- Imprécision sur la lecture de la température. Celle-ci n'a pas été appréciée à mieux de $1/10^e$ de degré près.
- Imprécision sur la composition de la phase prélevée. Celle-ci est de l'ordre de 1 %.
- Erreur due à une décantation imparfaite de la solution au moment de la prise d'essai. Cette erreur est difficilement appréciable mais nous ne pensons pas qu'elle puisse être supérieure à 1 %.

Analyse thermique.

Là aussi, la lecture de la température est imprécise à $\pm 0^{\circ}1$ mais en plus il faut ajouter l'erreur due à la méthode graphique employée (d'après la courbe de refroidissement) pour déterminer le point de première cristallisation.

Notons qu'il y a toujours une légère saturation et que l'accident qu'elle provoque sur la courbe de refroidissement permet une meilleure approximation de la température de cristallisation commençante.

Par contre, l'erreur que nous avons notée ci-dessus provenant d'une décantation imparfaite de la solution, n'entre pas en ligne de compte puisque l'on prélève pour faire l'analyse sur une solution limpide, donc on ne risque pas d'entraîner de particules solides.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons tracé la courbe en fraction molaire du sel.

On remarque l'existence d'un composé de formule $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$, à point de fusion non congruent, fondant à $26^\circ 5$. Le solidus correspondant est très éloigné du liquidus. En effet, $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$ correspondrait à une solubilité de 156 gr de sel pour 100 gr de solvant alors que la solubilité maximum à la température de transition est de 88 gr pour 100 gr de méthanol. Effectivement, à la fusion on observe très bien la formation de 2 phases, l'une liquide, l'autre solide et qui est INa anhydre.

Remarquons aussi la très faible variation d'allure de la courbe au voisinage du point de transition, qui fait que celui-ci ne peut être exactement déterminé que par une mesure de point de fusion.

Nous avons porté sur le même diagramme les valeurs données par les différents auteurs. Celles-ci varient sensiblement d'un auteur à l'autre et ne concordent pas non plus avec les nôtres.

Il semble qu'il faille rechercher les écarts, à la fois dans la pureté des produits utilisés, chaque auteur n'opérant évidemment pas avec les mêmes produits et particulièrement le méthanol et aussi dans la technique utilisée ; une évaporation suffisant à faire varier considérablement les résultats d'une analyse.

Remarquons enfin que d'après la courbe donnée par Lloyd, Brown, Glynwyn, Bonnell et Jones, ceux-ci trouveraient une température de transition située à $27^\circ 4$. Ce qui représente un écart de $0^\circ 9$ d'avec notre valeur. De même, un auteur japonais, Oosaka (14), étudiant l'abaissement du point de transition de ce solvate, sous l'influence de diverses substances, avait trouvé une température de $26^\circ 4$.

CHAPITRE II

TENSION DE DISSOCIATION DU SOLVATE

Après avoir étudié la solubilité de l'iodure de sodium dans le méthanol et défini les conditions d'existence du solvate formé, il nous a paru intéressant d'effectuer des mesures de tension de dissociation de celui-ci. Et cela pour deux raisons principales :

* la première, du fait que, à notre connaissance aucune mesure de ce genre n'a encore été effectuée sur ce composé. Seuls, Brown, Glynwyn, Bonnell et Jones ont mesuré la tension de dissociation de ce composé à trois températures différentes.

* la seconde raison est d'ordre pratique : nous avons vu en effet que le solvate fondait à $26^{\circ} 5$ et qu'il se décomposait facilement ; il nous était permis de supposer que sa tension de vapeur serait importante dès la température ordinaire et par conséquent que le phénomène serait aisément mesurable.

L'équilibre que nous nous proposons d'étudier est le suivant :



C'est un équilibre hétérogène à trois phases : deux solides et un gaz. Rappelons que le solvate étant à point de fusion non congruent, sa fusion donnera deux phases : une solution alcoolique d'iodure de sodium et une phase solide (1Na).

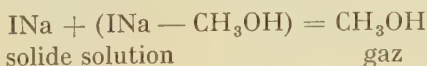
La règle des phases nous indique alors :

— domaine inférieur à la température de fusion :

$$v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

$(3 - 1)$ = nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire nombre de phases diminué du nombre de relations qui les lient.

— domaine supérieur à la température de fusion :



soit $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$

dans les deux cas, le système est monovariant.

Ce qui signifie que si nous fixons l'un des facteurs de l'équilibre, la température par exemple, la pression sera fixée.

— au point de décomposition nous avons quatre phases et deux équilibres.



d'où $v = (4 - 2) + 2 - 4 = 0$

Ce qui signifie que température et pression sont fixées par le système lui-même et que l'une des phases doit disparaître si l'on veut se fixer un facteur de l'équilibre.

APPAREILLAGE ET MODE OPÉRATOIRE

1° *Schématiquement nous devons exécuter les manipulations suivantes :*

- préparer le solvate exempt de solution mère,
- l'introduire dans de petites ampoules et fermer celles-ci,
- placer l'ampoule dans le manomètre,
- souder le manomètre à une rampe à vide,
- sceller sous vide le manomètre.

Nous verrons plus loin, dans les causes d'erreur, la préparation du solvate que nous avons effectuée sous la hotte.

Le remplissage des ampoules s'est fait aussi sous la hotte. Ces ampoules avaient 10 cm de long sur un diamètre externe de 12 mm. Nous verrons plus loin pourquoi nous avons préféré les boucher par un bouchon de caoutchouc parfaitement ajusté plutôt que de les sceller. Les manomètres ont la forme d'un tube en U rattaché par une branche latérale à un autre tube vertical où est placée l'ampoule. Au-dessus de celle-ci est une masselotte en acier qui servira par la suite à briser le fond fragile de l'ampoule.

2° *Mise sous vide.*

Le manomètre est scellé par une des branches en U à une rampe à vide. Celle-ci est constituée essentiellement d'une pompe à palette donnant un vide primaire, d'une pompe à diffusion de mercure donnant un vide secondaire et d'un piège à air liquide. On obtient dans ces conditions un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

Un petit ballon contenant du mercure est soudé à l'ensemble par le tube vertical du manomètre.

On établit le vide en maintenant l'ampoule dans l'air liquide. On distille ensuite le mercure dans le manomètre et une fois l'opération terminée on brise l'ampoule en laissant retomber la masselotte soulevée préalablement par un électro-aimant passant dans l'axe du tube.

Pour cette opération on interrompt le vide dynamique afin d'éviter une projection au moment du bris de l'ampoule. On rétablit alors le vide en maintenant l'ampoule dans l'air liquide. On élimine ainsi l'air contenu dans l'ampoule et par la même occasion on dégaze aussi le produit. A cette température on peut considérer que seul l'air est entraîné et que le solvate a une tension de vapeur négligeable. Au bout de 20 à 30 minutes on interrompt le vide dynamique et l'on scelle le manomètre sous vide. Celui-ci est alors prêt aux mesures.

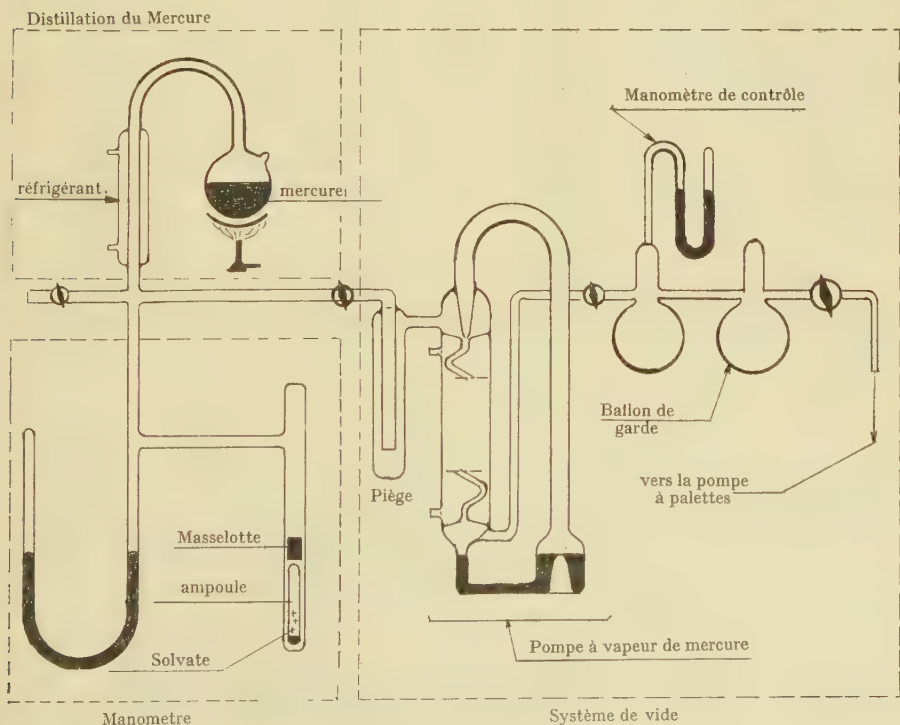
Ce dispositif est celui qui a été employé par Burgaud (6).

3° Mesures.

Le manomètre est plongé entièrement dans un bain d'eau thermostatée par circulation d'un liquide réfrigérant. La régulation est obtenue par des résistances chauffantes commandées par un relais lui-même relié à un thermomètre à contact.

Une fois la température désirée atteinte, on laisse s'établir l'équilibre pendant quelques heures (3 heures minimum). La dénivellation du mercure est alors appréciée à l'aide d'un cathétomètre.

Il était logique, puisque le solvate est à point de fusion non congruent de commencer les mesures par les températures inférieures.



RÉSULTATS

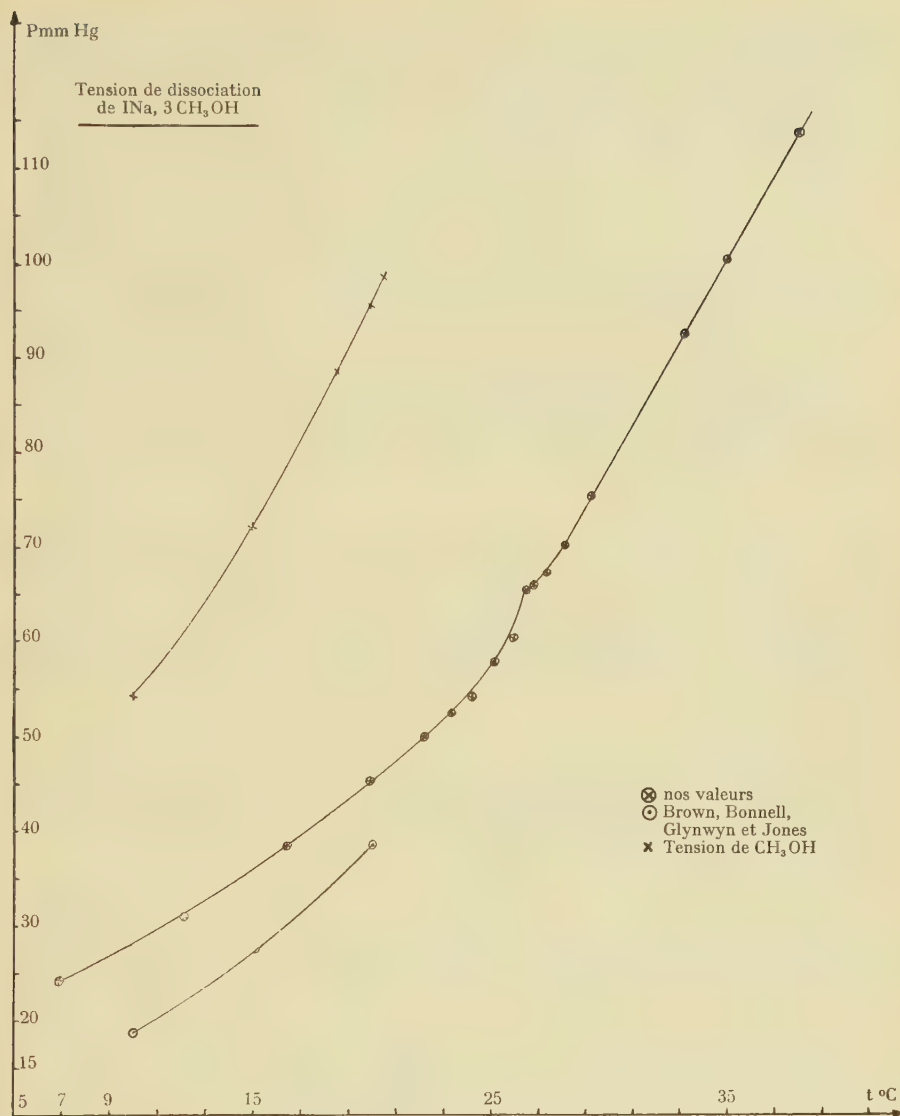
Nous avons opéré sur une échelle de températures allant de 6° 9 à 41° 6 C. Ces valeurs encadrent bien le point de fusion qui est de 26° 5 C.

Nous avons réalisé deux manomètres. Les valeurs obtenues dans l'un étaient très légèrement supérieures (1 mm en moyenne) : celui-ci correspondait à un produit que nous savions par avance être légèrement souillé de la solution mère.

Nous discuterons plus loin de la réversibilité de la courbe.

Le tableau ci-après donne les températures auxquelles furent effectuées les mesures, la densité du mercure aux températures correspondantes, la dénivellation de mercure lue, et la dénivellation de mercure une fois la correction faite (c'est-à-dire si le mercure était à 0° C).

t° C	densité Hg	h mesurée mmHg	h corrigée mmHg
0°	13.595	—	—
6°9	13.578	24.6	24.56
12°1	13.566	31.2	31.13
16°4	13.556	38.9	38.8
19°9	13.546	45.7	45.5
22°2	13.541	50.5	50.3
23°3	13.538	52.9	52.7
24°25	13.536	54.7	54.45
25°25	13.534	58.6	58.33
25°90	13.531	61	60.7
26°5	13.530	66.4	66.10
26°8	13.530	66.8	66.48
27°3	13.529	68.2	67.86
28°15	13.526	71	70.63
29°20	13.524	76.3	75.89
33°20	13.514	93.9	93.33
35°	13.509	101.7	101.05
38°	13.502	115.4	114.6
41°6	13.493	135.6	134.57



DISCUSSION

1° Préparation du solvate et remplissage de l'ampoule.

Le solvate est préparé de la même façon que celle indiquée pour son analyse. La filtration est poussée de façon à obtenir un début de décomposition du composé. En effet il y a deux cas possibles :

a) Il y a plus d'iodure de sodium que la quantité stoechiométrique.

Dans ce cas, on obtient au départ deux phases solides : le sel anhydre et le composé d'addition.

L'excès d'iodure ne gêne alors en rien les mesures car il sera produit lors de la dissociation du méthylate et sa tension de vapeur est négligeable aux températures auxquelles on opère.

b) La filtration est insuffisante et le composé retient un peu de solution mère. Les mesures sont alors erronées car pour des températures inférieures à $26^{\circ} 5$, on mesure la tension de vapeur du solvate et la tension de vapeur de la solution mère en excès. De plus au-dessus de $26^{\circ} 5$ la solution n'a plus la composition stoechiométrique. Nous avons donc tout intérêt à nous trouver dans le premier cas. Le remplissage des ampoules préalablement rendues fragiles par amincissement à une extrémité, se fait sous la hotte. Il n'est pas possible de préparer une solution correspondant à la formule du composé du fait de sa fusion non congruente. Nous ne pouvions donc que remplir l'ampoule avec le solide déjà formé (faire cristalliser le solide dans l'ampoule et éliminer ensuite la solution restante aurait entraîné des difficultés trop importantes pour n'obtenir finalement qu'un composé imparfaitement sec). Cette condition nous obligeait alors à des ouvertures d'ampoules trop grandes pour ne pas risquer une décomposition lors du scellement. Nous avons donc utilisé un bouchon de caoutchouc qui nous a donné toute satisfaction. Les ampoules remplies sont maintenues dans un réfrigérateur en attendant leur utilisation.

2° Manomètre. Scellement.

L'avantage de la distillation du mercure sous vide est de donner une pression résiduelle égale dans les deux branches du manomètre. Quant au scellement du manomètre sous vide il n'apporte aucune erreur supplémentaire s'il est bien fait. Le moyen de s'en rendre compte est de plonger la branche du manomètre contenant le produit dans l'air liquide. On vérifie alors l'égalité du niveau du mercure : ce que nous avons effectivement constaté.

3° Bain thermostaté.

La température est donnée par un thermomètre au $1/10^{\circ}$ C étalonné. Elle est constante dans l'ensemble du bain à moins de $1/10^{\circ}$ C près. Ceci est réalisé grâce à une agitation très efficace. On peut donc estimer que la température est connue à $1/10^{\circ}$ C près.

4° Mesures.

Le cathétomètre dont nous disposons permettait théoriquement d'apprécier $1/50$ de mm. Mais certaines difficultés de lecture devaient nous ramener à une précision moindre.

Trois sources principales d'erreur doivent être invoquées :

- Tout d'abord l'épaisseur même des fils du réticule, défaut inhérent à l'appareil.
- L'aspect du ménisque du mercure qui n'est pas parfaitement convexe et finalement la condensation sur les parois de la cuve thermostatée.

L'éclairage intervient aussi car il est peu commode de ne pas avoir de reflets sur le ménisque du mercure.

Nous avons fait pour chaque température plusieurs lectures dont nous avons pris la moyenne. Nous estimons que la précision des lectures est donnée à $\pm 0,1$ mm. Ce qui correspond aux basses températures à une erreur relative de 0,5 à 0,2 % et aux températures supérieures, à 0,1 %.

CORRECTION

Il faut apporter certaines corrections aux valeurs de la pression ainsi mesurée.

La plus importante et la seule que nous ferons, est due à la variation de densité du mercure en fonction de la température. Les résultats définitifs, que nous appellerons « h corrigée » sont donc ramenés à la densité du mercure à 0° C, c'est-à-dire que nous calculons la dénivellation du mercure si celui-ci était à 0° C. En appelant d_0 la densité du mercure à 0°, d_t la densité à la température considérée, h_0 , la hauteur de mercure si celui-ci était à 0°, h la hauteur effectivement mesurée et g l'accélération de la pesanteur, on peut écrire :

$$h_0 d_0 g = h d_t g$$

on obtient alors facilement h .

La correction est négligeable aux basses températures mais atteint déjà 1 mm à 40° C.

Il faudrait aussi tenir compte de la pression résiduelle du gaz, de la capillarité du mercure, de la valeur locale de l'accélération de la pesanteur, de la dilatation du verre, toutes choses qui sont négligeables en regard de la précision déjà obtenue lors de la lecture. Par exemple, la correction tenant compte de la valeur locale de l'accélération de la pesanteur, serait de 3.10^{-4} . De même la dépression capillaire du mercure amènerait une variation de l'ordre de 1/100 mm.

Remarques sur la courbe.

La première remarque que l'on peut faire est que la courbe $P = f(t)$ est composée de deux parties différentes. Le point de transition entre les deux parties correspond à la température de 26° 5. C'est la température de décomposition du composé. Nous retrouvons donc là, confirmation de la valeur que nous avons précédemment déterminée par l'étude de la solubilité.

Remarquons que, bien que très apparent, cet accident de la courbe ne se serait pas manifesté si nous étions passé directement par exemple de 25° 9 à 27° 3. Ce qui ne représente qu'un faible écart de température (1° 4).

L'écart maximum avec la prolongation de la première partie de la courbe serait d'environ 3 mm. Autrement dit, il n'y a pas brusque variation de la tension de vapeur à la température de décomposition du solvate. Ce phénomène est particulièrement net dans le cas de ClLi , $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ qui cristallise en cristaux mous et dont le point de transition est situé à 20° 4 C. La courbe de tension de vapeur a été déterminée par J.L. Burgaud (Thèse 3^e cycle - Paris - Mai 1962) qui n'a pu mettre en évidence à cette température aucune brisure de la courbe.

Nous pensons pouvoir expliquer ceci par le fait suivant : nous avons fait la remarque que notre composé est particulièrement peu stable c'est-à-dire que les molécules du méthanol ont une forte tendance à quitter le cristal. Par conséquent la tension de vapeur du solide est déjà importante. Il est alors logique de penser qu'à la température de décomposition la tension de vapeur ne sera que faiblement modifiée lors du passage de la phase solide à la phase solution saturée. Autrement dit, si les liaisons sont faibles dans le cristal (la forte tension de dissociation permet de le supposer) il n'y a au moment de la décomposition qu'une faible variation dans l'intensité de l'énergie de liaison. Ou encore la liaison dans le cristal diffère peu en intensité de la liaison $\text{INa-CH}_3\text{OH}$ dans la solution saturée.

RÉVERSIBILITÉ

Nous avons remarqué que la courbe n'était pas parfaitement réversible. Si l'on opère par température décroissante la portion de courbe située au-dessus de la température de décomposition est de très peu (1 mm de Hg en

moyenne) supérieure à la courbe initiale. Par contre, au-dessous de 26° 5 on s'éloigne sensiblement des valeurs obtenues par températures croissantes. En effet, puisque le solvate est à fusion non congruente, sa solubilité à 26° 5 est inférieure à sa composition. Si bien que partant d'une solution saturée à une température supérieure à 26° 5 par refroidissement, on ne reformera pas tous les cristaux initiaux. Une partie restera sous forme de INa solide et de solution.

On comprend alors la raison des écarts supérieurs de la tension de dissociation car on mesure alors la tension de dissociation du solvate mais aussi celle de la solution en excès. Autrement dit, l'équilibre est infiniment plus lent à s'établir comme dans tous les cas où l'on se trouve en présence d'une fusion non congruente.

ÉCHELLE DE TEMPÉRATURES

Vers les températures inférieures nous avons été arrêté comme nous l'avons vu par le givrage des parois du thermostat.

Vers les températures supérieures c'est la dimension même de nos manomètres qui nous a limité. D'ailleurs la partie la plus intéressante de la courbe était obtenue, et nous n'avons pas jugé utile de réaliser des manomètres plus grands, car là encore nous aurions été limité par la taille du thermostat.

A titre de comparaison nous avons porté aussi la tension de vapeur de l'alcool méthylique pur. Ces valeurs sont données dans le recueil de Timmermans (7).

t° C	PmmHg		t° C	PmmHg	
0	29.6	Young (1910)	15	72.4	Konowalow (1881)
10	54.7		29.3	153.4	
20	96				
30	160		18.5	89.1	Joukowski (1934)
40	260.5		20.0	96.3	
50	406		20.5	99.0	
60	625		30	160.2	
64.7	760				
			15°	73.61	Tower et Germann (1914)

Tension de vapeur de CH₃OH.

Plus intéressantes sont les valeurs données par Brown, Glynwyn, Bonnell et Jones (1) pour le solvate.

Elles sont données pour trois températures. Il semble que ces auteurs ont employé une méthode de mesure différente de la nôtre. Ils auraient opéré par la méthode du courant gazeux. Les résultats qu'ils ont trouvés sont sensiblement inférieurs aux nôtres.

t° C	10°	15°	20°
Pmm littérature	18.8	27.5	38.7
Pmm nos valeurs	28	36	46

Ce qui représente par rapport à nos valeurs des écarts relativement importants. Ecart qui peuvent être dus à deux causes principales : obtention d'un composé parfaitement pur et différence due au principe même de la méthode de mesure qui n'est pas la même que celle que nous avons employée.

En effet, la méthode du courant gazeux, décrite par Weissberger (4) est la suivante :

« Un courant de gaz inerte passe à travers ou sur l'échantillon à une vitesse suffisamment lente pour assurer à chaque instant l'équilibre de saturation. La pression de vapeur est alors calculée en tenant compte du fait que le rapport de la tension de vapeur à la pression totale est le même que le rapport du volume de vapeur au volume total (vapeur + gaz inerte). »

REMARQUES :

Les auteurs cités ci-dessus estiment que la « variation de la pression de vapeur d'un alcoolate avec la température est en général telle que sur une faible échelle, le logarithme de la pression est sensiblement une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue ».

Ils se fondent pour étayer cette assertion, sur la supposition suivante : « Si la chaleur de dissociation est grande par rapport aux chaleurs moléculaires des corps réagissants, cette chaleur de dissociation est pratiquement indépendante de la température ». En conséquence ces auteurs estimaient pouvoir intégrer l'équation de Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

ΔH représentant la variation d'enthalpie de la réaction de décomposition ΔV étant la variation de volume de la phase vapeur (V_v) et de la phase condensée (V_c). V_c étant négligeable devant V_v .

En admettant que la vapeur suive la loi des gaz parfaits, on aurait alors : $PV_v = RT$.

$$\begin{aligned} \text{D'où : } \quad \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H P}{RT^2} & \text{ou} & \quad \frac{dP}{P} \frac{1}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \\ \frac{d \log P}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2} & \text{soit : } & \quad \log P = \frac{-\Delta H}{RT} + c^{\text{ste}} \end{aligned}$$

$$\text{qui est de la forme : } \quad \log P = A + \frac{B}{T}$$

Mais nous ne pensons pas que l'équation de Clapeyron soit applicable à un tel système car cette équation est valable pour des systèmes unaires monovariants. Ce qui n'est pas le cas ici.

C'est alors l'équation de van't Hoff, qui s'applique au cas général, que nous devons utiliser.

$$\text{Nous avons : } \frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad \Delta H_0 \text{ enthalpie standard de réaction.}$$

Mais pour effectuer l'intégration nous ne savons pas « à priori » si ΔH est indépendant ou non de la température.

1^{er} cas : Supposons ΔH_0 variable en fonction de T.

$$\text{Nous avons : } \quad \Delta H_0 = \Delta H + aT$$

qui est une forme empirique générale de représentation.

$$\text{d'où } \quad \frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} + \frac{a}{RT}$$

$$\text{soit : } \text{Log Kp} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{a}{R} \text{Log T} + c^{\text{ste}}$$

qui est de la forme : $\text{Log Kp} = A - \frac{B}{T} + C \text{Log T}$ (Equation de Rankine).

Nous avons essayé d'appliquer cette expression à nos valeurs en déterminant les constantes A, B et C. Mais l'expression finale obtenue ne vérifie pas nos résultats.

2^e cas : Supposons ΔH_0 indépendant de T.

$$\text{on tire } \text{Log Kp} = \frac{-\Delta H_0}{RT} + c^{\text{ste}}$$

$$\text{de la forme : } \text{Log Kp} = -\frac{A}{T} + B$$

Nous avons alors porté Log K_p (ou Log P , ce qui dans notre cas revient au même) en fonction de $\frac{1}{T}$ et nous avons obtenu une droite.

Equation de la droite :

Nous avons choisi les deux points expérimentaux suivants :

a) 6° 9 $I/T = 0,0035714$ et $\log_{10} P = 0,39023$

b) 25° 25 $I/T = 0,0033512$ et $\log_{10} P = 0,76589$

La résolution mène aux valeurs suivantes pour les constantes :

$$A = 6,483 \quad B = -1706$$

$$\text{d'où : } \log_{10} P = 6,483 - \frac{1706}{T}$$

On peut vérifier la validité de la formule en reportant les valeurs de T dans l'équation. On en tire $\log_{10} P$ calculé.

Ainsi que le montre le tableau suivant, ces valeurs sont bien concordantes avec les données expérimentales.

T° K	1/T 10 ⁰⁷	Log ₁₀ P exp.	Log ₁₀ P calculé
280	35714	0,39023	0,39023
285,2	35063	0,49318	0,50130
289,5	34542	0,58861	0,59020
293	34129	0,65830	0,66060
295,3	33863	0,70148	0,70600
296,4	33738	0,72156	0,72730
297,4	33624	0,73608	0,74680
298,4	33512	0,76589	0,76600
299	33444	0,78319	0,77750
299,6 décomposition	33377	0,82020	0,81416

Il en est de même pour la seconde partie de la courbe qui suit une loi semblable. Mais la solution n'étant plus saturée, l'intérêt de ce domaine est seulement de nous permettre de mieux confirmer la température de décomposition.

Pour l'intervalle de 26° 5 — 41° C prenons les deux points :

a) 27° 3 $I/T = 0,0033288$ $\log_{10} P = 0,83161$

b) 41° 6 $I/T = 0,0031771$ $\log_{10} P = 1,12900$

La résolution mène à : $A = 7,357$ $B = -1960$

$$\text{d'où } \text{Log}_{10} P = 7,357 - \frac{1960}{T}$$

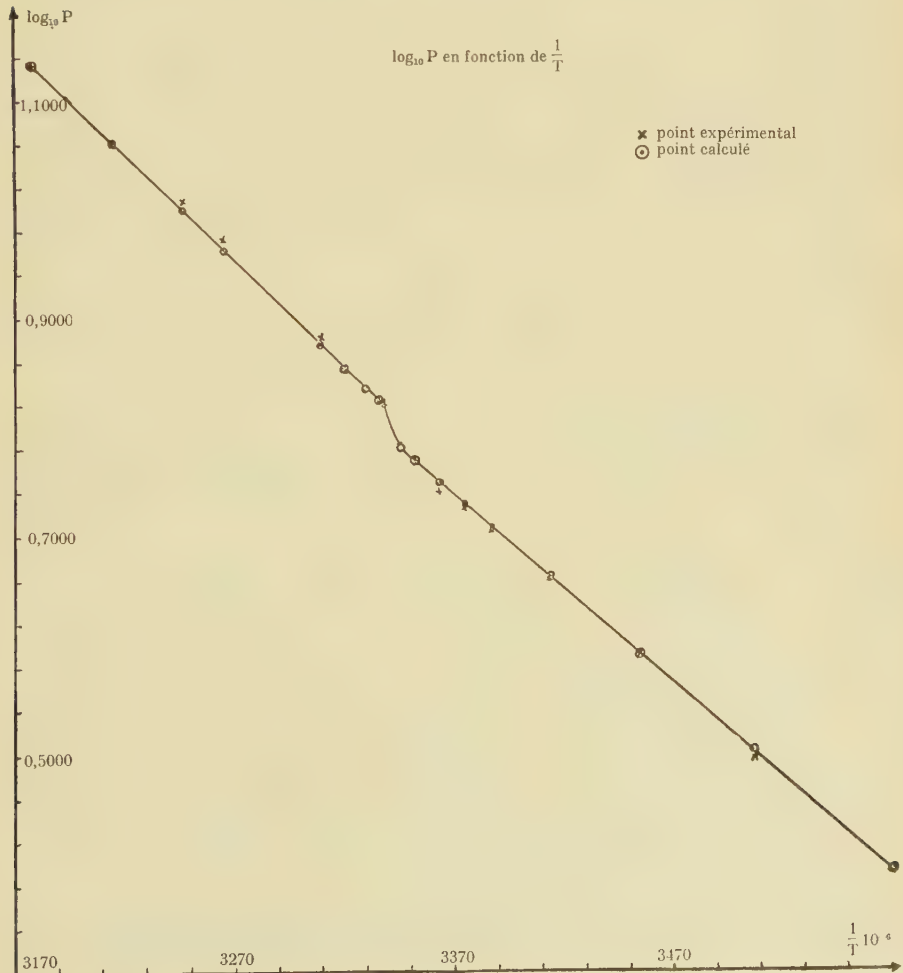
Les valeurs obtenues sont les suivantes :

T° K	1/T 10 ³	Log ₁₀ P exp.	Log ₁₀ P calculé
299,9	33344	0,82269	0,82090
300,4	33288	0,83161	0,83188
301,3	33189	0,84899	0,85129
302,4	33079	0,88018	0,87285
306,35	32642	0,97002	0,95851
308,15	32451	1,00432	0,99596
311,15	32138	1,05918	1,05731
314,75	31771	1,12900	1,12925

P a été exprimé en cm de mercure.

Nous pouvons en tirer deux conclusions :

- l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme constante dans l'intervalle de température considéré ;
- le logarithme de la pression de dissociation en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite sauf au voisinage immédiat du point de transition. (décomposition du composé).



CHAPITRE III

CALCUL DES PRINCIPALES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DE $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$

Nous avons dans le chapitre précédent, mesuré la tension de dissociation en fonction de la température du composé d'addition $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$. Ce dernier possède un point de fusion non congruent qui se situe à $26^\circ 5 \text{ C}$, et qui se manifeste bien sur la courbe de tension de dissociation par un accident assez net.

Nous nous sommes alors proposé de calculer un certain nombre de grandeurs thermodynamiques de ce solvate, et ce pour deux raisons principales.

La première est qu'il semble qu'aucun calcul de ce genre n'ait été fait pour ce solvate. Nous pouvons même affirmer que mis à part le cas de quelques rares hydrates, aucune valeur thermodynamique n'est connue pour de très nombreux hydrates, et à plus forte raison, encore moins pour des solvates non aqueux. Il suffit d'ailleurs pour s'en rendre compte de consulter les tables de grandeurs thermodynamiques, pour s'apercevoir du manque de données dont on dispose non seulement pour des corps complexes mais même pour des corps aussi simples que l'iodure de sodium par exemple.

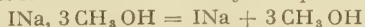
C'est ainsi que les valeurs standards de l'énergie libre et de l'entropie de formation des trois premiers chlorures et fluorures alcalins n'ont été déterminées qu'en 1952 par E.F. Emley (8). Et encore cet auteur ne l'a-t-il fait que parce qu'il manquait lui-même de données sur ces derniers.

Il nous a donc semblé intéressant de calculer les principales fonctions thermodynamiques de notre solvate car, et c'est là notre seconde raison, la mesure de la tension de dissociation nous permet d'atteindre la variation d'énergie libre de la réaction et ensuite les autres fonctions thermodynamiques usuelles : enthalpie, entropie. *

* Nous emploierons au cours de ces calculs, l'état standard suivant :

- pour les solides : état stable du solide sous une pression de 1 atmosphère à la température de 25° C .
- pour le méthanol : méthanol gazeux à la pression d'une atmosphère et à la température de 25° C .

Par conséquent, toutes les fonctions thermodynamiques de la réaction :



seront calculées en prenant pour état de référence standard : le méthanol en phase gazeuse soumis à une pression d'une atmosphère à 25° C .

L'expression de la variation d'énergie libre standard de la réaction ci-dessus s'exprimera donc de la façon suivante :

$$\Delta G = -RT \log K_p = -RT \log \frac{(\text{Patm})^3}{(1)} \quad (1)$$

Dans le calcul des fonctions thermodynamiques de la formation du solvate, il nous faudra donc prendre les valeurs relatives à la formation du méthanol à l'état gazeux et dans les conditions précisées ci-dessus.

TABLEAU DES SYMBOLES EMPLOYÉS

G : fonction énergie libre de Gibbs ($G = H - TS$)

ΔG_r° : variation d'énergie libre standard de réaction

ΔG_f° : variation d'énergie libre standard de formation

ΔH_r° : variation d'enthalpie standard de réaction

ΔH_f° : variation d'enthalpie standard de formation

ΔS_r° : variation d'entropie standard de réaction

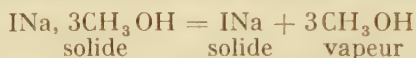
ΔS_f° : variation d'entropie standard de formation

K_p : constante d'équilibre

R : constante des gaz parfaits = 1,987 cal./degré

T : température Kelvin = $t^\circ\text{C} + 273,16$.

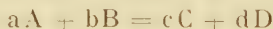
L'équilibre en présence duquel nous nous trouvons est le suivant :



C'est un équilibre hétérogène à trois phases : deux solides et un gaz. La règle des phases nous indique alors qu'à température fixe le système est invariant. En conséquence, la pression est déterminée pour chaque température.

Par ailleurs, on peut appliquer la loi d'action de masse à un tel équilibre. Puisque l'on a une phase gazeuse, nous ferons intervenir la constante relative aux pressions partielles.

Nous savons que pour une réaction équilibrée de la forme :



nous pouvons écrire en utilisant les pressions partielles :

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

K_p , n'étant fonction que de la température.

On sait qu'alors la variation d'énergie libre standard, que nous appellerons ΔG_r° , et qui est la variation d'énergie libre quand les produits A et B réagissent dans leur état standard pour donner C et D dans leur état standard, est reliée à la constante K_p par la relation :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \text{ Log. } K_p$$

Dans notre cas, $K_p = (P_{\text{CH}_3\text{OH}})^3$

Nous pouvons donc calculer la variation d'énergie libre standard puisque l'expérience nous donne $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

VARIATION D'ÉNERGIE LIBRE STANDARD DE LA RÉACTION

D'après la formule précédente, seul ΔG_r° est inconnu.

Nous exprimerons : R en calories par degré

T en degrés absolus

P en atmosphère.

Nous supposons que le méthanol est assimilable à un gaz parfait (nous sommes loin des conditions critiques) et que par conséquent nous pouvons utiliser sa pression partielle qui n'est autre ici que la pression totale puisqu'il n'intervient qu'une seule phase gazeuse.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous où nous avons fait figurer respectivement : la température en degrés centésimaux et en degrés Kelvin, la pression en millimètres de mercure et en atmosphère, K_p , $\text{Log. } K_p$, la valeur de ΔG_r° et l'erreur relative commise sur le calcul de ΔG_r° . Cette erreur est obtenue d'après la dérivée logarithmique de ΔG_r° .

$$\frac{d(\Delta G_r^\circ)}{\Delta G_r^\circ} = \frac{dT}{T} + \frac{d \text{Log } K_p}{\text{Log } K_p}$$

Mais puisque $\text{Log. } K_p = \text{Log. } P^3 = 3 \text{ Log. } P$.

nous avons finalement :

$$\frac{d(\Delta G_r^\circ)}{\Delta G_r^\circ} = \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P \text{ Log } P}$$

Les données numériques utilisées sont les suivantes : (voir tableau).

REMARQUES :

Les valeurs de ΔG_r° sont positives dans l'intervalle de température considéré (6° 9 à 26° 5 C). Le solvate est donc thermodynamiquement stable.

ΔG_r° décroît lorsque la température augmente, et dans l'intervalle de température considéré, ΔG_r° est fonction linéaire de T, sauf au voisinage immédiat du point de fusion (voir diagramme).

La précision sur ΔG_r° est assez bonne : l'erreur relative augmente quand la pression diminue pour atteindre 0,70 % à 6° 9 C.

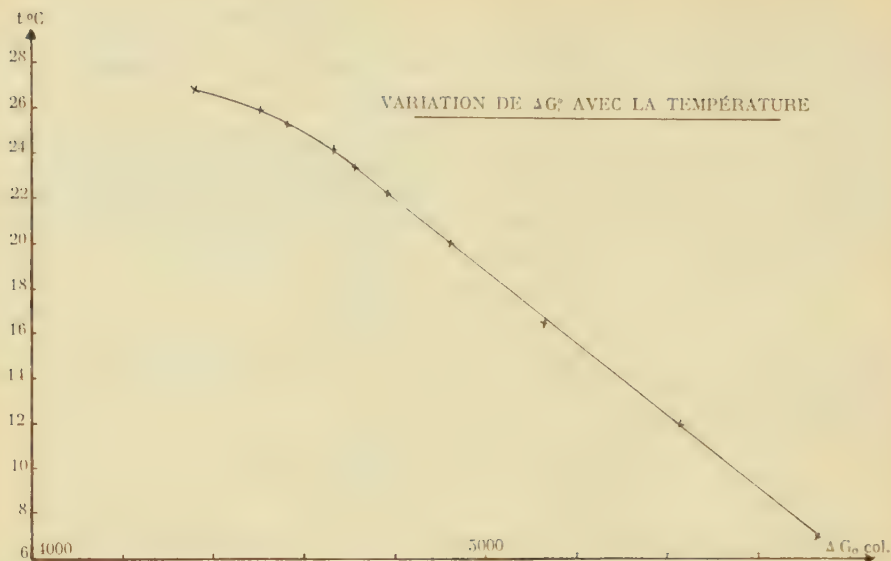
$$dT = 0,1^\circ$$

$$R = 1,987 \text{ cal./degré}$$

$$dP = 0,015 \text{ cm de mercure}$$

$$\text{Log.} = \text{log.} \times 2,30258$$

t° C	T	P _{cm Hg}	P _{atm}	K _p	Log K _p	ΔG_r° cal.	$\frac{d(\Delta G_r^\circ)}{\Delta G_r^\circ}$
6.9	280	2.456	0.0323	10 ^{-8.3373}	— 10.29673	5729	0.71 %
12.1	285.2	3.113	0.0409	10 ^{-8.6872}	— 9.58512	5432	0.46 %
16.4	289.5	3.878	0.0510	10 ^{-7.1328}	— 8.92633	5135	0.32 %
19.9	293	4.553	0.0599	10 ^{-7.2149}	— 8.44501	4917	0.25 %
22.2	295.3	5.029	0.0661	10 ^{-7.2897}	— 8.14636	4780	0.21 %
23.3	296.4	5.267	0.0693	10 ^{-7.3328}	— 8.00768	4716	0.20 %
24.25	297.4	5.446	0.0716	10 ^{-7.3678}	— 7.90768	4673	0.19 %
25.25	298.4	5.833	0.0767	10 ^{-7.4521}	— 7.70133	4566	0.17 %
25.90	299	6.070	0.0798	10 ^{-7.5093}	— 7.58220	4505	0.17 %
26.5	299.6	6.610	0.0869	10 ^{-7.6578}	— 7.32634	4316	0.15 %



Nous verrons plus loin pourquoi nous ne calculerons ΔG° de formation du solvate qu'en dernier lieu.

VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

Nous venons de voir que l'énergie libre de la réaction est reliée à la constante d'équilibre K_p par la relation :

$$\text{Log. } K_p = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}$$

En dérivant par rapport à T et en appliquant l'équation de Gibbs-Helmoltz :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_r^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{T^2}$$

On obtient : $\frac{d \text{Log } K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$

qui est l'équation de Van't Hoff.

ΔH° est la variation d'enthalpie standard de la réaction. C'est-à-dire la variation d'enthalpie (ou chaleur de réaction si nous opérons à pression constante) de la réaction quand les produits initiaux réagissent dans leur état standard pour donner les produits finaux dans leur état standard.

L'intégration de l'équation de Van't Hoff est aisée si nous supposons ΔH_r° constant dans l'intervalle de température considéré. Et nous avons démontré précédemment que l'on pouvait considérer ΔH_r° constant en fonction de T.

Puisque nous connaissons K_p en fonction de la température, nous en tirerons ΔH_r° .

L'intégration donne : $\text{Log } K_p = \frac{-\Delta H_r^\circ}{RT} + C^{\text{ste}}$

Nous avons donc deux méthodes de calcul de ΔH_r° :

— soit porter $\text{Log. } K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$

on obtient alors une droite de pente $-\frac{\Delta H_r^\circ}{R}$

— soit d'intégrer entre deux températures T_1 et T_2 , ce qui donne :

$$\text{Log} \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \text{Log} \frac{(P_2)^3}{(P_1)^3} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Nous allons prendre comme valeurs celles qui nous ont servi à tracer la droite :

$$\begin{aligned} \text{Soient : } \text{Log. } K_2 &= -7,70133 & T_2 &= 298,4 \\ \text{Log. } K_1 &= -10,29673 & T_1 &= 280 \end{aligned}$$

On obtient finalement :

$$\Delta H_r^\circ = + 23,41 \text{ kcal./mole.}$$

Incertitude commise :

En prenant la dérivée logarithmique de l'expression donnant ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = R \left(\text{Log} \frac{K_2}{K_1} \right) \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

$$\text{On obtient : } \frac{d(\Delta H_r^\circ)}{\Delta H_r^\circ} = \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} - \frac{d(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} + \frac{d \left(\text{Log} \frac{K_2}{K_1} \right)}{\text{Log} \frac{K_2}{K_1}}$$

et puisque $K_p = (P)^3$ et que $dT_1 = dT_2$ et que $dP_1 = dP_2$

$$\text{on obtient finalement : } \frac{d(\Delta H_r^\circ)}{\Delta H_r^\circ} + dT \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) + \left(\frac{dP_2}{P_2} - \frac{dP_1}{P_1} \right) \text{Log} \frac{P_1}{P_2}$$

On prend pour dP : 0,15 mm de mercure

et pour dT : 0,1

d'où une erreur d'environ 0,4 %.

C'est-à-dire : $\Delta H_r^\circ = 23,41 \text{ kcal} \pm 0,09$.

VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION : ΔH_f°

Une fois connue l'enthalpie de réaction, il est aisé de calculer l'enthalpie de formation si celles des composants sont connues.

$$\text{En effet : } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ + 3 \Delta H_f^\circ - \Delta H_f^\circ \\ (1\text{Na}) \text{ (CH}_3\text{OH) (Solvate)}$$

Les recueils de constantes thermodynamiques nous donnent les valeurs suivantes pour les enthalpies standards de formation du méthanol gazeux et de l'iodure de sodium anhydre à 25° C (9).

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{OH} & \quad \Delta H_f^\circ = -48,08 \text{ kcal.} \\ \text{INa} & \quad \Delta H_f^\circ = -68,84 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

$$\text{D'où } \Delta H_f^\circ \text{ du solvate} = -68,84 - 3 \times 48,08 - 23,41$$

$$\Delta H_f^\circ = -236,49 \text{ kcal/mole. à } 25^\circ \text{ C.}$$

D'après les résultats d'auteurs déjà cités (1) on obtiendrait :

$$\Delta H_f^\circ = -249,3 \text{ kcal.}$$

A titre de comparaison voici les valeurs de l'enthalpie standard de formation de quelques hydrates d'halogénures alcalins (9).

Composé	ΔH_f°	
Li, $1/2 H_2O$	— 103,8	Kcal./mole.
—, H_2O	— 141,16	—
—, $2H_2O$	— 213,03	—
—, $3H_2O$	— 285,02	—
Na, $2H_2O$	— 211,05	—
ClLi, H_2O	— 170,31	—
—, $2H_2O$	— 242,1	—
—, $3H_2O$	— 323,5	—
BrLi, H_2O	— 158,34	—
—, $2H_2O$	— 229,94	—
—, $3H_2O$	— 301,9	—
ClLi, $4C_2H_5OH$	— 361,66	— (6)

Les valeurs trouvées pour notre solvate à trois molécules de méthanol sont bien du même ordre de grandeur que les valeurs données par la littérature pour des composés du même type.

VARIATION D'ENTROPIE STANDARD DE RÉACTION

La variation d'entropie de la réaction peut être obtenue par la formule bien connue : $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$.

Cette formule est valable si l'on opère à température constante ce qui est le cas.

Par ailleurs nous avons déjà calculé la variation d'énergie libre de la réaction ainsi que la variation d'enthalpie de la réaction.

On en tire immédiatement ΔS_r° .

Les données sont les suivantes :

$$\Delta G_r^\circ = 4,59 \text{ kcal/mole à } 25^\circ \text{ C}$$

$$\Delta H_r^\circ = 23,41 \text{ kcal/mole à } 25^\circ \text{ C}$$

$$\text{d'où} \quad \Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T} = \frac{23,41 - 4,59}{298,16} = 0,0631$$

$$\text{soit :} \quad \Delta S_r^\circ = 63,1 \text{ calories par degré par mole.}$$

Calcul de l'incertitude :

$$\frac{d(\Delta S_r^\circ)}{\Delta S_r^\circ} = \frac{d(\Delta H_r^\circ) - d(\Delta G_r^\circ)}{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ} + \frac{dT}{T}$$

$$\frac{d(\Delta S_r^\circ)}{\Delta S_r^\circ} = \frac{90 - 8}{1900} + \frac{1}{3000} \simeq 4 \%$$

Il faut remarquer que cette variation d'entropie relativement importante peut s'expliquer par le fait que l'on se trouve à 25° C aux environs du point de fusion qui est de $26^\circ 5 \text{ C}$.

VARIATION D'ENTROPIE STANDARD DE FORMATION DU SOLVATE

De la même façon que nous avons calculé la variation d'enthalpie standard de réaction, nous pouvons calculer la variation d'entropie standard de formation du solvate. Celle-ci est donnée par :

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_f^\circ + 3 \Delta S_f^\circ - \Delta S_f^\circ$$

INa CH₃OH Solvate

Nous connaissons déjà ΔS_r° de réaction que nous avons calculé et ΔS_f° du méthanol à l'état gazeux à 25° C qui est calculable d'après les données des tables de constantes thermodynamiques (9).

Mais l'entropie de formation de l'iodure de sodium n'est pas connue. Nous avons compulsé les tables du N.B.S. (9) qui donnent les valeurs des principales fonctions thermodynamiques connues pour de nombreux composés ; tables mises à jour en 1952. Nous avons aussi consulté les *Chemical Abstracts*, mais nous n'avons trouvé aucune valeur de l'entropie de formation de l'iodure de sodium.

Signalons maintenant que c'est pour cette raison que nous n'avons pu calculer ΔG_f° du solvate. Nous verrons plus loin comment nous l'avons atteinte.

Il nous a donc semblé intéressant d'évaluer celle-ci afin de parvenir aux deux fonctions thermodynamiques que nous nous sommes proposé de calculer : l'énergie libre de formation et l'entropie de formation du solvate.

Pour atteindre l'entropie de formation de l'iodure de sodium, nous avons utilisé le schéma suivant, que E.F. Emley (8) a employé pour un certain nombre de fluorures et chlorures alcalins et alcalino-terreux.

$$\Delta S_f^\circ = S_{Mx_2} - S_M - \frac{n}{2} S_{x_2}$$

S_{Mx_2} , S_M et S_{x_2} représentent respectivement les entropies de l'halogénure, du métal et de l'halogène à 298° K.

En appliquant ceci à l'iodure de sodium, nous nous apercevons que pour connaître ΔS_f° il nous manque S_{INa} .

S peut se calculer à partir des capacités calorifiques (C_p) si l'on connaît celle-ci en fonction de la température, mais nous n'avons trouvé en tout et pour tout qu'une valeur de C_p pour INa à 25° C.

Il nous restait alors la solution d'extrapoler la valeur de S_{INa} connaissant les entropies des autres halogénures alcalins. C'est ce que nous avons fait.

Nous avons porté dans le tableau ci-dessous les valeurs des entropies connues des halogénures alcalins à 25° C.

Nous pouvons remarquer que pour un même halogénure l'entropie est croissante avec la masse atomique du métal alcalin qui lui est combiné.

	Fluorure	Chlorure	Bromure	Iodure
Li	8,57	13,9	—	—
Na	14	17,30	—	—
K	15,91	19,76	23,05	24,94
Rb	—	—	25,88	28,21
Cs	—	—	29	31

Si l'on porte sur un graphique l'entropie des halogénures d'une même série en fonction de la masse atomique du métal combiné, on constate plusieurs faits :

a) l'entropie des iodures et bromures de K, Rb, et Cs est pratiquement une fonction linéaire de la masse atomique du métal alcalin.

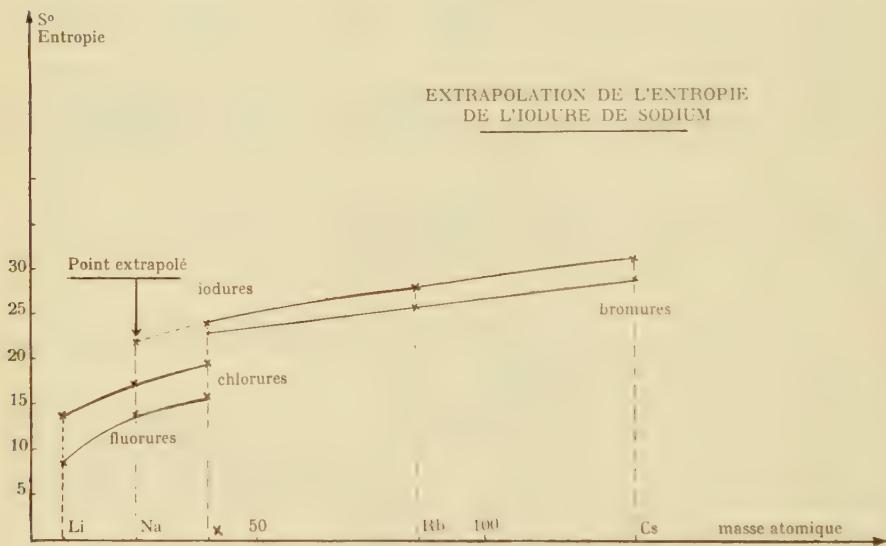
La pente de cette droite est sensiblement la même pour les bromures et iodures.

C'est-à-dire :

iodures	$\frac{6,06}{93,8} = \frac{S_{\text{ICs}} - S_{\text{IK}}}{M_{\text{Cs}} - M_{\text{K}}}$
bromures	$\frac{5,95}{93,8} = \frac{S_{\text{B,Cs}} - S_{\text{B,K}}}{M_{\text{Cs}} - M_{\text{K}}}$

b) l'entropie des fluorures et chlorures de Li, Na et K en fonction de la masse atomique du métal alcalin n'est pas une droite mais une portion de courbe dont la concavité est tournée vers le bas et qui croît moins vite pour les chlorures que pour les fluorures.

Toutes ces valeurs sont reportées sur un graphique.



A partir de ces éléments, il nous a paru logique de penser que l'on pouvait extrapoler la valeur de l'iodure de sodium. Nous avons donc prolongé la droite relative aux iodures (en pointillé sur le graphique) et nous ne pensons pas faire une erreur supérieure à 1 unité d'entropie en évaluant S_{INa} à 22 calories par degré par mole.

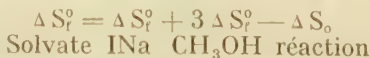
Connaissant maintenant l'entropie de INa nous en tirons l'entropie de formation :

$$\Delta S_f^\circ = S_{\text{INa}} - S_{\text{Na}} - \frac{1}{2} S_{\text{I}_2}$$

d'où

$$\Delta S_f^\circ = 22 - 12,2 - \frac{27,9}{2} = -4,15 \text{ u.e.}$$

Nous pouvons alors calculer ce que nous nous proposons c'est-à-dire la variation d'entropie standard de formation du solvate.



Malheureusement, la valeur de ΔS_f° de CH_3OH n'est pas connue.

Nous avons alors deux solutions possibles :

— soit calculer ΔS_f° , ce qui est possible puisque nous connaissons :

$$\begin{array}{c} \Delta G_f^\circ \text{ et } \Delta H_f^\circ \\ \text{CH}_3\text{OH} \quad \text{CH}_3\text{OH} \end{array}$$

— soit de procéder de la façon suivante : connaissant ΔS_f° de formation de INa ainsi que ΔH_f° on peut trouver ΔG_f° de INa.

Cette valeur va nous permettre de calculer la variation d'énergie libre standard de formation du solvate ΔG_f° d'où l'on tirera finalement la valeur ΔS_f° solvate.

PREMIÈRE SOLUTION

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad \text{CH}_3\text{OH} \quad \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\Delta S_f^\circ = \frac{(48,080 - 38,690)}{298,16} = -31,49 \text{ u.e.}$$

$$\text{CH}_3\text{OH}$$

d'où :

$$\Delta S_f^\circ = \Delta S_f^\circ + 3 \Delta S_f^\circ - \Delta S_f^\circ$$

$$\text{Solvate INa} \quad \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\Delta S_f^\circ = -4,15 - 3 \times 31,49 - 63,1 = 161,7 \text{ u.e.}$$

$$\text{Solvate}$$

et

$$\Delta S_f^\circ = -161,7 \text{ cal/deg} - \text{mole.}$$

$$\text{Solvate}$$

DEUXIÈME SOLUTION

Calculons d'abord l'énergie libre de formation de INa : ΔG_f° de INa.

$$\text{Nous avons : } \Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

$$\text{INa} \quad \text{INa} \quad \text{INa}$$

$$\Delta G_f^\circ = -68840 + (298,16 \times 4,15) = -67,6 \text{ kcal.}$$

$$\text{INa}$$

D'où la variation d'énergie libre de formation du solvate :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^\circ + 3 \Delta G_f^\circ - \Delta G_f^\circ$$

$$\text{INa} \quad \text{CH}_3\text{OH} \quad \text{Solvate}$$

Nous connaissons :

$$\Delta G_f^\circ = 4,59 \text{ Kcal.} \quad \text{calculé précédemment}$$

$$\Delta G_f^\circ = -67,6 \text{ kcal.} \quad \text{calculé ci-dessus}$$

$$\text{INa}$$

$$\Delta G_f^\circ = -38,69 \text{ kcal.} \quad \text{donné par les tables du N.B.S. (9)}$$

$$\text{CH}_3\text{OH}$$

d'où :

$$\Delta G_f^\circ = -67,6 - (3 \times 38,69) - 4,59$$

$$\text{Solvate}$$

et finalement :

$$\Delta G_f^\circ = -188,26 \text{ kcal.}$$

$$\text{Solvate}$$

Nous pouvons maintenant calculer la variation d'entropie pour la réaction de formation de notre solvate.

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ \quad \text{pour le solvate à } 298^\circ \text{ K}$$

d'où

$$\Delta S_f^\circ = -161,7 \text{ u.e.}$$

$$\text{Solvate}$$

Nous pouvons constater que les deux méthodes sont valables car elles donnent le même résultat.

Au cours de recherches bibliographiques ultérieures, nous avons trouvé incidemment un article de Ishikawa, Tachiki, et Murooka (10) dans lequel ces auteurs calculaient ΔH_f° de INa à partir de ΔG_f° qui était mesuré dans une pile. La valeur correspondante de ΔS_f° de INa qu'ils utilisaient était :

$$\frac{\Delta S_f^\circ}{\text{INa}} = 4,14 \text{ u.e.}$$

Or, nous n'avions pas trouvé cette valeur dans les tables et nous avons trouvé (par extrapolation des valeurs connues de S pour les halogénures alcalins) la valeur

$$\frac{\Delta S_f^\circ}{\text{INa}} = 4,15 \text{ u.e.}$$

Nous pouvons donc considérer cette valeur comme en excellente concordance avec celle trouvée par ces auteurs.

Une autre solution serait d'appliquer la formule donnée par Treadwell et Mauderli (15).

$$S_{298} = a (\log k + \beta \log A) + b$$

S étant l'entropie du sel.
K = masse moléculaire du cation
A = masse moléculaire de l'anion
a et b sont des constantes.
 β = 1 pour un sel uni-univalent.

La valeur de l'entropie calculée par cette méthode coïncide avec celle déterminée par extrapolation.

Comme nous l'avons fait pour l'enthalpie standard de formation nous allons comparer ci-dessous cette valeur à celles de quelques hydrates d'halogénures alcalins et alcalino-terreux, dont, connaissant ΔH_f° et ΔG_f° d'après les tables de constantes, nous avons calculé les entropies de formation :

Hydrates	ΔS_f° à 298° K
Li Cl, H ₂ O	— 64,1 u.e.
MgBr ₂ , 6 H ₂ O	— 283,2
MgCl ₂ , H ₂ O	— 84,0
— 2 H ₂ O	— 129,7
— 4 H ₂ O	— 213,1
— 6 H ₂ O	— 979,0
KF, 2 H ₂ O	— 115,1

Nous pouvons donc constater que la valeur que nous avons trouvée s'encadre bien avec celles de composés du même type.

ÉNERGIE LIBRE DE FORMATION DU SOLVATE

Celle-ci a été calculée ci-dessus comme terme de passage pour atteindre l'entropie de formation.

Nous avons trouvé : $\Delta G_f^\circ = -188,26 \text{ kcal.}$

Au même titre que précédemment nous pouvons comparer avec quelques composés semblables :

Composés	ΔG_f° à 298° K
Li Cl, H ₂ O	— 151,2 kcal.
Mg Cl ₂ H ₂ O	— 206,11
— 2 H ₂ O	— 267,32
— 4 H ₂ O	— 390,49
Li Cl, 4 C ₂ H ₅ OH	— 261,5 (6)

Là encore, la valeur que nous proposons s'encadre bien avec les rares valeurs connues pour des composés du même type.

CONCLUSION SUR CES CALCULS DE FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Nous avons calculé dans ce chapitre, à partir des tensions de dissociation du solvate INa, 3 CH₃OH, les variations d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie standards qui ont lieu au cours de la réaction de dissociation de ce solvate.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$\Delta G_f^\circ = + 4,59 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_f^\circ = + 23,41 \text{ kcal.}$$

$$\Delta S_f^\circ = + 63,1 \text{ cal/}^\circ \text{ mole.}$$

Nous avons ensuite calculé les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie standards de formation de ce composé d'addition à 298° K.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\Delta G_f^\circ = - 188,26 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_f^\circ = - 236,49 \text{ kcal.}$$

$$\Delta S_f^\circ = - 161,7 \text{ cal/}^\circ \text{ mole.}$$

Pour ces trois dernières fonctions, nous avons comparé avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des composés similaires. Nous avons constaté que nos valeurs étaient cohérentes avec celles déjà connues.

Pour le calcul de ΔS_f° nous avons besoin de connaître la valeur de l'entropie de l'iodure de sodium, laquelle n'était pas connue. Nous avons déterminé celle-ci par extrapolation à partir des valeurs déjà connues pour d'autres halogénures alcalins.

Une remarque s'impose, c'est que mis à part ΔH_f° , la littérature est très pauvre en données thermodynamiques relatives aux variations d'énergie libre et d'entropie standard de formation de nombreux composés.

Plus particulièrement les solvants non aqueux semblent de ce point de vue pratiquement inconnus.

Nous pensons donc que les calculs que nous venons d'effectuer présentent un certain intérêt.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE QUELQUES CONSTANTES CRISTALLOGRAPHIQUES DU SOLVATE $\text{INa}, 3\text{CH}_3\text{OH}$

Après avoir déterminé quelques propriétés de l'iodure de sodium dans le méthanol, nous avons effectué une étude cristallographique du solvate aux rayons X.

APPAREILLAGE

La température de décomposition du solvate étant de $26^{\circ} 5 \text{ C}$, il était nécessaire de le refroidir suffisamment pendant le temps qu'il était exposé aux rayons X. Ce temps de pose étant d'environ six heures.

Nous avons donc été amenés à utiliser le dispositif suivant. Un jet d'air comprimé était refroidi en passant dans un serpentín en cuivre qui plongeait dans un bain de glycol réfrigéré à -40° C . Nous avons employé pour cela un appareil Colora. Afin d'éviter une condensation de l'humidité dans le serpentín, l'air comprimé était desséché auparavant par passage dans une colonne de chlorure de calcium et de gel de silice. A la sortie du serpentín un manchon isolé thermiquement amenait le jet gazeux dans un tube Dewar allongé dont l'extrémité était placée à 1 cm environ de l'échantillon à étudier.

En réglant le débit d'air comprimé on obtenait ainsi, suivant la distance de l'échantillon à la sortie du tube Dewar, une température de quelques degrés centigrades au-dessus de zéro. (4 à 5° C environ).

Le monocristal utilisé était préparé à partir d'une solution concentrée qu'on laissait refroidir lentement. Les cristaux en forme d'aiguille ainsi obtenus étaient placés dans de l'huile de vaseline et maintenus à basse température dans un réfrigérateur.

Au moment de l'utilisation, un cristal était prélevé et monté dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de vaseline et soudé à une extrémité. Le tout était ensuite fixé sur une tête goniométrique.

MESURES

L'étalonnage de la chambre a été effectué à l'aide des raies de diffraction d'un fil d'aluminium. Nous avons alors effectué trois clichés de cristal tournant, en présentant la direction d'allongement du cristal perpendiculairement aux rayons X. Nous avons ainsi obtenu en plus de la strate équatoriale trois autres strates qui nous ont permis de déterminer un paramètre de la maille.

Les mesures sont concordantes et la valeur moyenne ne s'écarte pas de plus de 2.10^{-2} angström des valeurs extrêmes.

D'où la valeur du paramètre :

$$c = 6,89 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Afin de déterminer les deux autres paramètres et le groupe spatial nous avons effectué des clichés des quatre premières strates à l'aide d'une chambre de Weissenberg.

Les mesures de paramètre ont été faites sur la strate équatoriale.

Les symétries observées sur les strates enregistrées prouvent que nous sommes en présence d'un axe sénaire et que par conséquent le cristal appartient au système hexagonal.

D'où la valeur :

$$a = b = 8,59 \pm 0,03 \text{ \AA.}$$

La détermination du groupe spatial nous amène aux conclusions suivantes :

On observe aucune loi d'extinction systématique sur hkl. Nous avons donc une maille primitive.

La présence de plans miroirs passant par l'axe sénaire de même que d'axes binaires orthogonaux à cet axe, est interdite, car on n'observe aucun plan miroir sur toutes les strates.

On peut éliminer ainsi tous les groupes spatiaux qui posséderaient ces éléments de symétrie.

La loi d'extinction sur 001 a été obtenue à partir d'un cliché de la strate équatoriale effectué sur la chambre de précession de Buerger. Les réflexions permises correspondent alors à $l = 2n$.

Nous sommes donc amenés à classer le cristal dans l'un des deux groupes spatiaux suivants :

$$P6_3 \text{ ou } P6_3/m$$

Seule, une étude de la structure (qui sera faite par la suite), nous permettra de trancher entre ces deux groupes.

En effet, la présence du plan miroir dans la maille cristalline ne se traduit par aucune extinction systématique sur hko. Ce plan peut donc exister dans le réseau réciproque soit parce qu'il existe réellement dans la maille, soit parce qu'il existe dans le réseau réciproque comme élément associé à un axe de symétrie d'ordre pair.

On remarque de plus, que dans le plan réciproque hko, les réflexions sont fortes pour $h-k = 3n$ et faibles pour $h-k \neq 3n$. Cela signifie que les atomes d'iode sont en position spéciale. En ne considérant que les réflexions intenses on pourrait ainsi déterminer un autre réseau dû uniquement à 1Na.

D'après les tables internationales de cristallographie, les positions spéciales de l'iode sont : $x = 1/3$, $y = 2/3$ et $x = 2/3$, $y = 1/3$. Ces atomes sont donc situés sur les axes ternaires secondaires.

Signalons que le cliché obtenu sur la chambre de précession nous a permis de confirmer par une nouvelle mesure la valeur du paramètre c. Nous trouvons $c = 6,90 \text{ \AA}$ alors que par la méthode du cristal tournant nous avons trouvé $c = 6,89 \text{ \AA}$.

Nous pouvons comparer ces résultats avec les valeurs connues pour deux solvates du même type (16) :

1Na, 3 (CH ₃) ₂ NCHO	1Na, 3 (CH ₃) ₂ CO	1Na, 3 CH ₃ OH
hexagonal	hexagonal	hexagonal
P6 ₃ , 2c	P6 ₃	P6 ₃ ou P6 ₃ /m
a = 11,75	a = 11,37	a = 8,59
c = 6,55	c = 6,60	c = 6,89
z = 2	z = 2	z = 2
d = 1,55	d = 1,457	d = 1,854

CHAPITRE V

RAPPEL DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU MICROCALORIMÈTRE

PRINCIPE DU MICROCALORIMÈTRE

Le microcalorimètre est avant tout un appareil de mesure de précision des débits de chaleur. Sans entrer dans la théorie complète de l'appareil (II) nous allons donner quelques précisions sur sa constitution.

Le principe fondamental est celui-ci : on intègre au moyen de thermocouples toute la chaleur produite dans une cellule d'expérience.

L'appareil se compose des parties suivantes de l'extérieur vers l'intérieur :

- une enceinte extérieure parfaitement calorifugée par une forte épaisseur de laine de verre ;
trois enceintes concentriques revêtues d'une résistance électrique permettant au bloc central d'être maintenu à une température constante et connue, à l'aide d'un thermo-régulateur ;
- un bloc central cylindrique en cuivre ou en aluminium percé de quatre alvéoles. Deux cones métalliques équirépartiteurs de chaleur sont situés de part et d'autre de ce cylindre ;
- chaque alvéole contient une cellule microcalorimétrique. Celle-ci est constituée d'un cylindre d'argent à la surface extérieure duquel sont appliquées les soudures des thermocouples montés en série. On dispose de deux séries de thermocouples. L'une sert de détecteur de chaleur, l'autre peut servir de compensateur par effet PELTIER. On peut mettre le tout en série pour avoir une plus grande sensibilité. Le nombre total des couples peut atteindre 1.000.

Les couples sont reliés à un galvanomètre très sensible (à miroir) qui réfléchit l'image d'un spot lumineux sur la cellule photoélectrique d'un suiveur de spot enregistreur. L'ensemble est placé dans une pièce thermostatée au moins à $\pm 1^\circ \text{C}$. Les cellules sont montées deux à deux en différentiel.

Equation fondamentale de l'appareil.

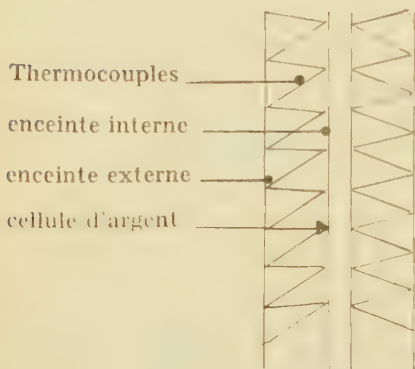
On considère les échanges de chaleur relatifs à un élément microcalorimétrique. Appelons W la puissance calorifique développée dans la cellule à l'instant t . Une partie est perdue sous forme d'un flux de chaleur qui sort de la cellule :

$$\text{soit :} \quad \Phi = p(\theta_1 - \theta_e) = p\theta$$

p = coefficient de fuite thermique

$\theta = \theta_1 - \theta_e$ différence de température des enceintes interne et externe.

L'autre partie sert à élever la température de l'enceinte de $d\theta$ dans le temps dt .



En appelant μ la capacité calorifique « apparente » de l'enceinte interne, on a finalement :

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt}$$

Le galvanomètre qui est branché sur les thermocouples, dévie en fonction de θ . Appelons cette déviation Δ et g le coefficient de proportionnalité :

$$\Delta = \frac{g\theta}{g}$$

$$\text{D'où : } W = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}$$

A partir de cette équation, et en appelant W' la chaleur compensée par effet Peltier, on a :

$$W = W' + \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}$$

D'où la quantité de chaleur produite entre deux instants t et t' :

$$Q_t' = \int_t^{t'} W dt = \int_t^{t'} W' dt + \frac{p}{g} \int_t^{t'} \Delta dt + \frac{\mu}{g} \int_t^{t'} d\Delta$$

Le premier terme représente la chaleur compensée que nous appellerons C . Si celle-ci a été constante de t à t' , on a :

$$\int_t^{t'} W' dt = W'(t' - t)$$

Dans le deuxième terme, l'expression $\int_t^{t'} \Delta dt$ n'est autre que l'aire de la courbe $\Delta = f(t)$ entre t et t' .

Le troisième terme est : $\int_t^{t'} d\Delta = \Delta' - \Delta$

$$\text{D'où finalement : } Q_t' = C + \frac{p}{g}A + \frac{\mu}{g}(\Delta' - \Delta)$$

Pour avoir la valeur de Q , il faut donc connaître :

C : qui est mesurable.

A : aire de la courbe enregistrée.

$\Delta' - \Delta$: qui est mesurable.

$\frac{p}{g}$ et $\frac{\mu}{g}$ sont des constantes que l'on détermine par étalonnage.

Principe de la mesure des constantes par étalonnage :

— mesure de p/g ou étalonnage en déviation.

Reportons nous à l'équation générale ci-dessus et produisons dans la cellule laboratoire une puissance calorifique constante W , sans effet compen-

sateur ; on constate que la déviation du spot du galvanomètre se stabilise quand le régime permanent est établi :

$$\text{donc : } \frac{d\Delta}{dt} = 0 \quad \text{d'où : } W = \frac{p}{g} \Delta$$

On a donc p/g par mesure de W et de Δ .

W est bien connu si on le produit par effet Joule.

Δ est la déviation quand le régime permanent est établi.

UNITÉS :

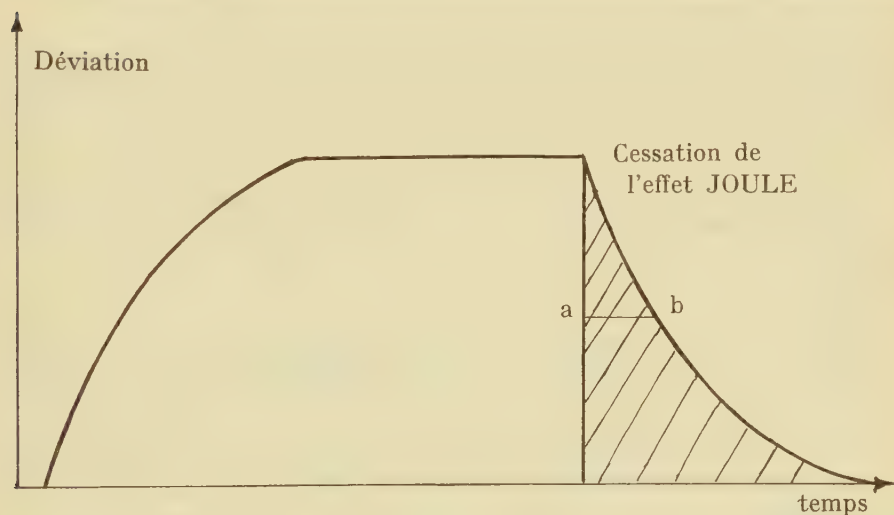
On prend W en calories par seconde et Δ en millimètres.

On a donc p/g en cal. mm. $^{-1}$ s. $^{-1}$.

— mesure de μ/g .

Il y a deux méthodes :

a) d'après l'équation générale et d'après la courbe ci-dessous nous voyons



que si l'on prend t au moment où l'on cesse l'effet Joule et t' quand le spot est revenu au zéro, l'aire est représentée par la partie hachurée A. Pendant ce temps on n'a produit dans la cellule aucune quantité de chaleur :

$$\text{d'où : } 0 = \frac{p}{g} \Delta - \frac{\mu}{g} \Delta$$

$$\text{et } \frac{\mu}{g} = \frac{p}{g} \Delta$$

UNITÉS :

$\frac{\mu}{g}$ s'exprime en (cal. mm. $^{-1}$ s. $^{-1}$) $\times$ (mm. 2 mm. $^{-1}$) = cal.s. $^{-1}$. Mais A dépend de la vitesse de déroulement du diagramme. Introduisons donc A/V .

On aura donc finalement $\frac{\mu}{g}$ en cal.mm.⁻¹.

b) on utilise la constante de temps : τ

celle-ci est égale à $\frac{\mu}{p}$

D'autre part, la durée de demi-déviatiou permet d'écrire :

$$\tau = \frac{T}{\text{Log. } 2} \quad T = ab \text{ sur la courbe}$$

$$\text{et : } \tau = \frac{\mu}{p} \quad \text{d'où } \frac{\mu}{g} = \tau \frac{p}{g}$$

— mesure du coefficient de l'effet Peltier.

Lorsqu'on utilise la compensation par effet Peltier, il est nécessaire de connaître son coefficient P.

La puissance absorbée par effet Peltier est proportionnelle à l'intensité i du courant et au nombre de couples utilisés.

On a sensiblement : $W = Pni$.

Mais il faut tenir compte de l'effet Joule produit dans tout le circuit et qui se transmet en partie aux soudures refroidissantes. Finalement, celles-ci s'échauffent comme si elles avaient une résistance fictive, d'où :

$$W = -Pni + \rho I^2$$

Si l'on détermine le courant I qui produirait un flux de chaleur nul aux soudures, on aurait :

$$0 = -PnI + \rho I^2 = -Pn + \rho I$$

et finalement :

$$W = Pni \left(\frac{i}{I} - 1 \right) \quad \text{mais } \frac{i}{I} \text{ est négligeable}$$

On a donc en fait pour des courants faibles :

$$W = -Pni$$

On opère expérimentalement de la même façon que pour déterminer $\frac{P}{g}$ c'est-à-dire qu'on laisse s'établir un régime permanent.

On a donc aussi : $W = \frac{P}{g} \Delta = Pni$

P s'exprime alors en cal. sec.⁻¹A.⁻¹

Dispositif pour la mesure de $\frac{P}{g}$ et $\frac{\mu}{g}$.

On introduit dans la cellule d'argent une ampoule de verre ou une cellule métallique qui en épouse parfaitement la forme et qui rentre à frottement doux. Celle-ci est fixée à l'extrémité d'une canne de verre ou de téflon. Une résistance en manganine est placée dans la cellule remplie de vaseline. Les fils de jonction de la résistance doivent être faiblement résistants. On envoie un faible courant ; la différence de potentiel appliquée, étant d'environ 1 volt.

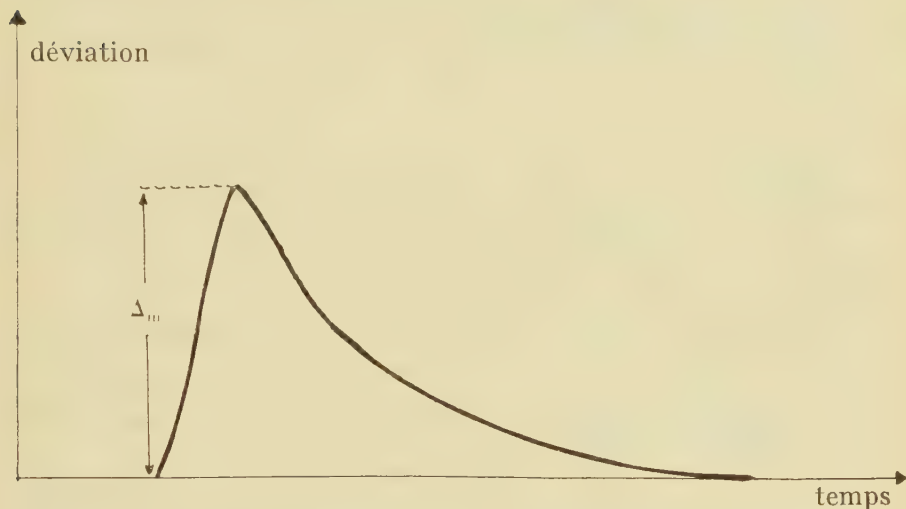
Le choc balistique.

Le choc balistique se retrouve dans de nombreuses mesures lorsque le dégagement de chaleur est rapide et nettement inférieur à la constante de temps de l'appareil (chaleur de réaction instantanée).

La courbe enregistrée présente alors un maximum aigu ; le retour au zéro se faisant suivant une somme d'exponentielles.

L'ordonnée du pic si les conditions ci-dessus sont remplies, est alors proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée, pourvu que la durée totale de ce dégagement soit courte.

L'allure de la courbe est la suivante :



On peut étudier l'effet balistique en produisant dans la cellule laboratoire une puissance calorifique par effet Joule. On peut ainsi vérifier la proportionnalité de Δ_m et de Q .

Les mesures expérimentales. Choc balistique et non balistiques.

Les mesures expérimentales se ramènent à deux cas.

1° Choc balistique.

La proportionnalité entre Δ_m et Q , trouve ici son application. Après avoir produit dans la cellule le phénomène à mesurer, on compare alors Δ_m aux valeurs données par l'étalonnage. On a donc immédiatement la quantité de chaleur produite.

Mais dans bien des cas il est plus précis d'utiliser la proportionnalité de l'aire de la courbe et de Q , car le $\frac{P}{g}$ n'est pas parfaitement constant pour des Δ_m trop petits ou trop grands. Dans le cas d'un choc non balistique on doit obligatoirement utiliser la surface.

2° Choc non balistique.

Le microcalorimètre porte mal son nom, c'est en fait un débitmètre thermique ; et les courbes obtenues donnent le débit de chaleur en fonction du temps.

On opère une mesure de la façon suivante :

Nous avons vu pour l'étalonnage que si l'on produit dans la cellule laboratoire une puissance constante W , sans effet compensateur, l'équation générale devient :

$$W = (p/g) \Delta$$

Pour un débit de une calorie/heure, le g/p s'exprime en mm par cal/h. Puisque l'on connaît la vitesse de déroulement du diagramme on obtiendra la surface correspondant à 1 calorie en faisant :

$$\Delta \times \text{Vitesse}$$

Ainsi, si $V = 120$ mm/h et pour un g/p de 10 mm par cal/h, la surface représentant une calorie est de : 1.200 mm^2 .

Si la courbe expérimentale avait une surface de 900 mm^2 , nous aurions dégagé 0,75 calorie.

Sensibilité et précision.

Sensibilité : elle est très grande : on détecte dans les meilleures conditions (pour 1 mm de déviation à 1 m du miroir) une puissance calorifique de $1,47.10^{-7}$ calorie par seconde, soit environ 0,6 microwatt.

Précision : elle dépend de :

- a) étalonnage. La précision dépend des mesures de résistance, de différence de potentiel etc. ;
- b) mesures de longueur. Elles n'interviennent que pour un choc balistique et lors de l'étalonnage. Il y a tout intérêt à obtenir un tracé d'enregistrement de la plus faible épaisseur possible ;
- c) mesures de masses. Là, intervient la précision de la balance. On peut arriver au 1/100 de mgr mais plus couramment au 1/10 de mgr ;
- d) mesure des surfaces. A l'aide d'un bon planimètre on peut ramener l'erreur relative à 10^{-3} , de même que par une méthode graphique.

Installation du calorimètre.

Nous avons travaillé avec cet appareil dans une salle thermostatée par ventilateur et compresseur. La température de la salle était de $15^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$. Les murs étaient entièrement recouverts de plaques de polystyrène expansé de 7 cm d'épaisseur. L'appareil lui-même était maintenu à 20°C à l'aide d'un thermomètre à contact branché sur un relais.

CHAPITRE VI

ÉTALONNAGE DU MICROCALORIMÈTRE

RAPPEL DU PRINCIPE DE L'ÉTALONNAGE

Nous avons vu précédemment que la quantité de chaleur produite dans la cellule calorimétrique entre deux instants t et t' était donnée par :

$$Q_t' = \int_t^{t'} \frac{p}{g} \Delta dt + \int_t^{t'} \frac{\mu}{g} d\Delta$$

p : coefficient de fuite thermique.

g : coefficient de proportionnalité pour la déviation du galvanomètre.

μ : capacité calorifique apparente de l'enceinte interne.

Δ : déviation du spot.

Ceci dans le cas où l'on n'effectue aucune compensation thermique. Si l'effet thermique est constant, le deuxième terme est nul ($d\Delta = 0$). Il reste alors :

$$Q_t' = \frac{p}{g} \int_t^{t'} \Delta dt$$

Mais $\int_t^{t'} \Delta dt$ n'est autre que l'aire de la courbe enregistrée $\Delta = f(t)$

donc : $Q_t' = \frac{p}{g} A$ A = aire de la courbe.

$\frac{p}{g}$ est une constante de l'appareil que l'on détermine par étalonnage. En effet, si l'on produit une quantité de chaleur Q bien connue, il suffit de mesurer A pour avoir $\frac{p}{g}$ lequel servira pour toutes les mesures à calculer Q .

L'étalonnage en déviation que nous avons détaillé dans le chapitre précédent, a été utilisé.

Il est plus commode dans le calcul de $\frac{p}{g}$ d'utiliser le débit thermique que la quantité de chaleur produite entre deux instants quelconques car l'expression de $\frac{p}{g}$ ne fait pas intervenir la vitesse de déroulement du diagramme (axe des temps), et l'on a : $\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}$.

Possibilités de production du débit thermique constant.

Deux cas se présentent :

— emploi d'un étalon radio-actif.

On peut utiliser par exemple une aiguille de radium d'activité connue. Mais l'inconvénient est celui de l'utilisation de tout produit radioactif : (transport, protection, manipulation délicate)

— utilisation de l'effet Joule.

Son emploi, si l'on dispose d'un appareillage précis, est pratique et d'une grande sensibilité ; il est nécessaire d'avoir une différence de potentiel parfaitement connue et stable. Nous verrons plus loin les quelques montages électriques possibles et celui que nous avons utilisé.

Montage de la canne d'étalonnage.

Cette canne est constituée d'un long cylindre plein en matière plastique (résine polyester Ervapon Compound (59) contenant en son centre et noyés dans la masse, deux fils de très faible résistance qui débouchent dans la cellule métallique.

Cette cellule contient un liquide peu volatil (huile de vaseline par exemple) où est plongée la résistance chauffante. Celle-ci est soudée à l'extrémité des deux fils d'amenée du courant.

Il est nécessaire que le liquide, dans lequel baigne la résistance, soit peu volatil, ceci afin d'éviter un effet parasite incontrôlable, qui serait dû principalement à l'évaporation du liquide. Pour cette même raison, la cellule doit être parfaitement étanche.

La canne en matière plastique est reliée à la cellule par un bouchon en téflon qui se fixe par filetage. Les fuites thermiques vers la partie supérieure sont ainsi pratiquement nulles.

Schéma de principe des montages électriques possibles.

Ces différents montages impliquent la connaissance d'au moins deux valeurs parmi V , R et I . La résistance R peut être déterminée avec une grande précision à l'aide d'un pont de Wheatstone. Mais la précision sur la mesure soit de V , soit de I , est beaucoup moins bonne à moins de disposer d'un laboratoire spécialisé dans les mesures électriques. Nous avons alors utilisé le montage suivant :

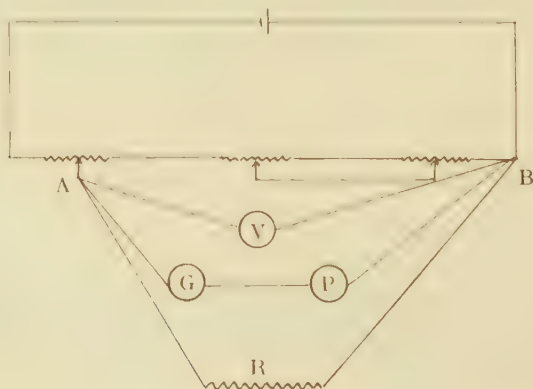
Montage utilisé :

Connaissant R , il y avait deux cas possibles : soit mesurer V , soit mesurer I . La mesure de I demande l'étalonnage de milliampèremètres de façon très précise et délicate. Par contre, l'utilisation d'une source de courant de f.e.m. bien connue, réduirait sensiblement le pourcentage d'imprécision.

C'est cette méthode que nous avons choisie.

Puisque la pile étalon ne doit pratiquement pas débiter, nous avons opéré par une méthode d'opposition.

Schéma de principe :



Le circuit principal est constitué d'une part d'une batterie d'accumulateurs, et d'autre part de trois rhéostats montés en série. Aux bornes de ces trois rhéostats (points A et B), est opposée la force électromotrice étalon (P). Aux mêmes bornes sont branchés un voltmètre (V) et la résistance d'étalonnage (R).

Les rhéostats : le premier sert à faire un réglage grossier pour amener la tension aux environs de celle de la pile étalon. Les deux autres sont reliés par leur point milieu et servent à un réglage fin pour amener la tension à la valeur exacte de la pile.

La première dérivation comprend un voltmètre (V), branché en permanence et qui sert de contrôle.

La seconde dérivation, branchée en parallèle avec le voltmètre, comprend la pile étalon (P) et un galvanomètre (G). Ce dernier d'après le montage même, est utilisé comme instrument de zéro.

Finalement, la résistance d'étalonnage (R) est, elle aussi, montée en parallèle sur les deux branches précédentes.

RÉALISATION

La batterie d'accumulateurs fournit environ 6 volts, et la pile étalon (élément Weston), 1,0187 volts.

Une valeur approchant 1 volt est obtenue par un réglage grossier du premier rhéostat (qui est une boîte de résistances à décades).

Le deuxième rhéostat est un fil résistant parcouru par un curseur ; il permet d'obtenir un réglage plus précis que le premier rhéostat.

Le troisième est constitué d'une canne de verre remplie de mercure. Le point milieu est simplement un fil conducteur gainé pouvant glisser dans la canne. On peut ainsi obtenir un réglage particulièrement fin de la tension.

En effet, la résistivité du mercure étant d'environ 96 microhms/cm à 25° C et le volume utilisé dans la canne étant d'environ 40 cm³, répartis sur une longueur de un mètre, on peut calculer la variation de résistance due à un déplacement de 1 cm du fil conducteur dans la canne. Cette variation est de 38 microhms, ce qui est très faible, comparés aux centaines d'ohms du circuit. Ainsi, pour un circuit de 500 ohms sous une tension de 1 volt, cette variation est de l'ordre du dixième de microampère. Or, on décèle parfaitement cette déviation sur le galvanomètre ; ce qui est une preuve de la très grande finesse de réglage que l'on peut obtenir.

La pile étalon est un élément Weston à solution saturée à toute température. Sa force électromotrice est de $1,0187 \pm 0,01 \%$ à 20° C. Et son coefficient de température inférieur à -4.10^{-5} volt. Elle n'est mise en circuit (ceci afin qu'elle ne débite pas) que lorsque le réglage des rhéostats a permis de parvenir à une valeur très proche de sa tension. On est alors sûr, quand le galvanomètre est au zéro, que la résistance d'étalonnage (R), est soumise à une tension de 1,0187 volts.

Bien entendu, toutes les connections sont soudées, et les fils de jonction notamment ceux de la résistance d'étalonnage, sont choisis aussi peu résistants que possible.

Par ailleurs, tous les instruments de mesure sont situés dans la pièce thermostatée du microcalorimètre, ce qui permet d'effectuer les étalonnages dans des conditions parfaitement reproductibles.

La résistance elle-même est mesurée au pont de Wheatstone. Celle-ci est constituée d'un fil résistant bobiné sur lui-même qui plonge dans de l'huile de vaseline. Les mesures sont effectuées quand la résistance est à l'intérieur du calorimètre ; donc dans des conditions constantes puisque celui-ci est maintenu à $20^{\circ} \pm 0,1$.

Inconvénients :

Ce système, s'il est très précis (nous verrons plus loin le calcul d'erreur), offre toutefois quelques inconvénients, minimes il est vrai. En effet, disposant d'une tension fixe, on ne pourra faire varier la quantité de chaleur dégagée qu'en changeant la résistance ; ce qui oblige à disposer d'un jeu de ces dernières. Il faudra pour les fixer, les souder lors de chaque manipulation, ce qui entraîne une nouvelle mesure au pont de Wheatstone afin de contrôler la valeur de chaque résistance ainsi échangée.

Mais ces inconvénients sont bien minimes, eu égard à la précision des mesures obtenues.

RÉSULTATS

Pour certaines mesures d'un effet thermique relativement important, il nous a été nécessaire d'introduire dans le circuit du galvanomètre de mesure des résistances variables afin d'obtenir des sensibilités convenant au débit thermique mesuré. Nous avons utilisé une boîte de résistances à décades A.O.I.P. Nous désignerons par P.S. et G.S., les petite et grande sensibilités de l'appareil, affectés suivant le cas de la valeur de la résistance introduite dans le circuit. Ainsi P.S. 200 signifie : petite sensibilité avec 200 ohms intercalés dans le circuit du galvanomètre.

Les résultats de l'étalonnage sont donnés en $\text{mm}^2/\text{cal/h}$.

L'avantage en prenant $\frac{g}{P}$ est que l'on ne traîne pas dans les calculs de nombres fractionnaires.

Ainsi en P.S. on a $\frac{g}{P} = 17.755 \text{ mm}^2 \text{ par cal/h}$, ce qui est plus pratique que d'écrire : $\frac{P}{g} = \frac{1}{17.755} = 0,00005628 \text{ cal/mm}^2$.

C'est donc la notation que nous avons utilisée dans le tableau de la page suivante.

CALCUL DE L'INCERTITUDE

Le débit thermique est calculé à partir de :

$$W = \frac{V^2}{R} t \quad \text{et la quantité de chaleur par : } Q = \frac{V^2}{RJ} t$$

L'erreur relative est donc donnée par : $\frac{dQ}{Q} = \frac{2 dV}{V} + \frac{dR}{R}$

Sensibilité	g/p vitesse de l'enregistreur	
	3 mm/mn	6 mm/mn
P.S.	17.755 mm ²	35.510 mm ²
P.S. 200 "	4.365	8.730
P.S. 1.000	1.105	2.210
G.S.	36.190	72.380
G.S. 200	14.450	28.900
G.S. 1.000	4.225	8.450

L'erreur sur V est très faible. La pile étalon donne :

1,0187 volt à 0,01 % près.

L'erreur sur R est un peu plus grande ; la mesure de R au pont de Wheatstone, donne dans le cas le plus défavorable, la précision du millième. Ainsi, l'une des résistances que nous avons utilisée avait la valeur : $589,0 \pm 0,6$ ohms.

Si bien que dans ce cas, l'on a :

$$\frac{dQ}{Q} \approx \frac{1}{1.000}$$

avec un débit horaire de $1,517 \text{ cal/h} \pm 0,001$.

Pour avoir ensuite le $\frac{g}{p}$, on effectue : $\frac{\Delta \times v}{Q}$ (Δ et v étant respectivement la déviation mesurée et la vitesse de déroulement du diagramme) Δ est appréciée à 0,2 mm près ; on est en effet limité par l'épaisseur du trait d'inscription. On s'aperçoit alors que l'erreur est la plus faible pour une déviation la plus grande possible. Pour une déviation de 100 mm, la précision finale devient :

$$\frac{d(g/p)}{g/p} = \frac{d\Delta}{\Delta} + \frac{dv}{v} + \frac{dQ}{Q}$$

L'erreur sur la vitesse est négligeable.

Et l'on a finalement pour le cas que nous avons pris ci-dessus :

$$\frac{d(g/p)}{g/p} = \frac{0,2}{100} + \frac{1}{1.000} = \frac{0,3}{100}$$

Nous voyons donc que l'erreur sur l'étalonnage provient principalement de la mesure de la déviation Δ .

ÉTALONNAGE DE L'EFFET PELTIER

Nous avons fait quelques mesures en utilisant l'effet Peltier. Il était donc nécessaire d'étalonner celui-ci.

Calvet et Prat indiquent la méthode suivante : Sachant que la puissance calorifique P absorbée par effet Peltier aux soudures refroidissantes est proportionnelle à l'intensité i du courant et au nombre n de thermocouples constituant la pile, pour un courant i faible, on a sensiblement : $P_0 = \pi ni$.

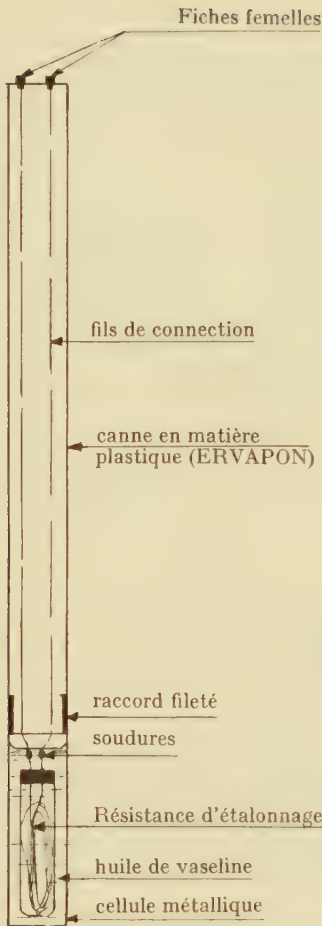


Schéma de la canne d'étalonnage

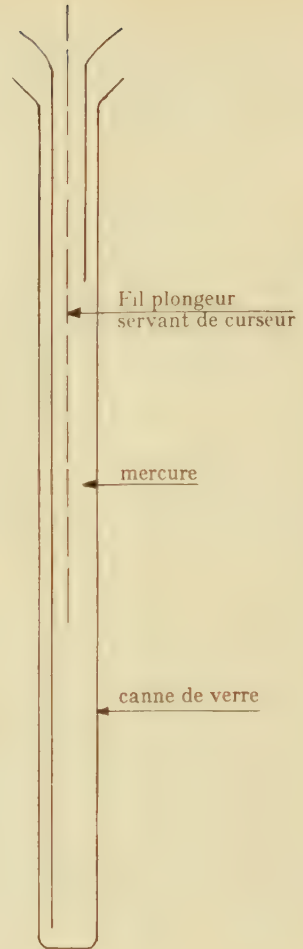


Schéma du troisième rhéostat

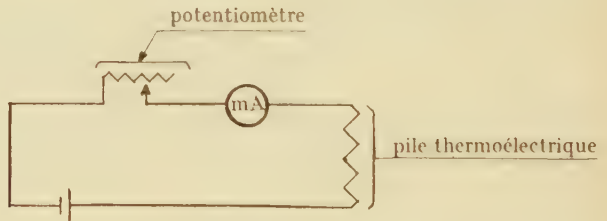


Schéma de l'étalonnage
de l'effet PELTIER (circuit refroidissant)

Pour tenir compte de l'effet Joule qui se superpose à l'effet Peltier (pour des courants i plus intenses) on introduit dans l'expression de P le facteur correctif : $\left(1 - \frac{i}{I}\right)$ où I représente le courant pour lequel la chaleur provenant de l'effet Joule compense exactement l'effet Peltier.

Pour ces courants plus intenses on a donc : $P = \pi ni \left(1 - \frac{i}{I}\right)$.

Expérimentalement, on envoie simultanément un courant d'intensité i' dans une résistance R placée dans la cellule (résistance d'étalonnage) et un courant d'intensité i dans la série de thermocouples à étalonner, de sens tel que ce courant d'intensité i produise un refroidissement. On modifie par tâtonnement ce courant i jusqu'à ramener exactement le spot du galvanomètre au zéro expérimental.

On a alors : $Ri'^2 = P = \pi ni \left(1 - \frac{i}{I}\right)$ d'où l'on déduit π .

La valeur de I est obtenue en portant $\frac{Ri'^2}{i}$ en fonction de i , ce qui donne une droite, qui extrapolée jusqu'à $\frac{Ri'^2}{i} = 0$, donne I .

Nous avons procédé à l'étalonnage, d'une manière simplifiée. Puisque toutes les compensations par effet Peltier que nous avons effectuées utilisent un courant i très faible et puisque I est grand, nous nous sommes servi de la relation $P_0 = \pi ni$, valable pour des courants i faibles.

Expérimentalement, nous avons procédé comme ci-dessus. C'est-à-dire que nous avons envoyé simultanément un courant i' et un courant i respectivement dans la résistance R et dans les thermocouples et que nous avons à chaque fois ajusté i pour ramener le spot du galvanomètre au zéro.

Nous avons alors porté la quantité de chaleur dégagée par effet Joule dans la cellule, en fonction de l'intensité du courant produisant l'effet Peltier qui compense exactement cet effet Joule. Nous avons obtenu une droite (ce qui n'est vérifié rappelons-le que pour de faibles intensités i). Nous en avons déduit la valeur de πn que nous avons trouvée égale à 4,255 calories/heure par milliampère.

CHAPITRE VII

MESURE DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION A L'AIDE D'UN PREMIER DISPOSITIF

RECHERCHE D'UN DISPOSITIF

Notre but était de mesurer la chaleur de dissolution de l'iodure de sodium dans le méthanol anhydre, en fonction de la concentration. Il fallait donc un dispositif nous permettant d'effectuer cette étude. Nous nous sommes alors référés aux divers montages proposés par Calvet ; mais aucun ne répondait au problème particulier qui nous était posé. Parmi les différentes possibilités que nous avons relevées, notre choix s'était limité aux trois montages suivants :

Le premier avait été utilisé par Mme Béranger-Calvet. Elle mesurait la chaleur de dissolution du nitrate de potassium dans l'eau en fonction de la concentration et les chaleurs de mélange de liquides non volatils.

Le dispositif consistait essentiellement en un tube de verre terminé par une pointe effilée et fragile qui contenait le corps à dissoudre. Le tube était placé dans la cellule calorimétrique qui contenait le solvant. La pointe fragile était brisée pour effectuer la dissolution. Le liquide était ensuite agité (pour favoriser la dissolution) en comprimant une petite poire en caoutchouc fixée à l'extrémité supérieure du tube de verre. Ce dispositif n'était malheureusement pas utilisable dans notre cas du fait de la grande volatilité du méthanol.

Le deuxième montage que nous avons remarqué était constitué d'une série de petits plateaux supportant le corps à dissoudre et qui, au moment de la dissolution, étaient immergés dans le solvant. Malheureusement, là encore, la grande volatilité du méthanol et l'affinité de ce dernier pour l'iodure de sodium du fait de l'existence d'un méthanolate, nous interdisaient d'utiliser ce montage.

La troisième possibilité se ramenait dans son principe au premier cas. Le solide était placé dans une ampoule scellée plongée dans le solvant et l'on cassait celle-ci par action d'un piston. L'impossibilité d'agitation du milieu était encore pour nous un empêchement majeur.

PREMIER MONTAGE UTILISÉ

C'est au cours d'un stage effectué à l'institut de microcalorimétrie et de thermogenèse de MARSEILLE, que nous avons eu connaissance d'un dispositif qui semblait convenir à notre problème. Il consistait essentiellement en un tube de verre court, effilé à sa partie inférieure recourbée en forme de U. Il était relié à l'extrémité d'un tube capillaire de la longueur de la canne et qui débouchait à l'extérieur de l'appareil. A l'extrémité supérieure de ce capillaire était fixée (par de l'araldite) une aiguille de seringue. L'intérêt de ce montage était dû principalement au fait que l'on pouvait agiter le milieu pour effectuer la dissolution. En effet, le solide à dissoudre était placé dans

le tube de verre dont l'extrémité recourbée était obturée par une goutte de mercure ; l'ensemble étant plongé dans le solvant.

Pour effectuer la dissolution, il suffisait à l'aide d'une seringue de provoquer une légère surpression, ce qui avait pour effet de chasser le mercure ; le solvant venait alors dissoudre le solide. L'agitation était effectuée de la même manière.

Inconvénients de la méthode.

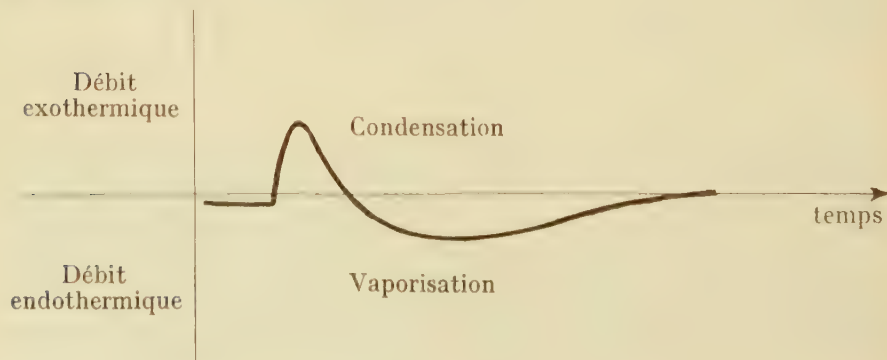
En premier lieu, l'espace nuisible. Nous entendons par espace nuisible le volume laissé libre au-dessus du solvant. Cet espace donne lieu à une vaporisation du solvant, ce qui entraîne des effets thermiques parasites difficilement contrôlables.

De plus, afin de réaliser l'équilibre des pressions, il est nécessaire de percer un conduit de faible diamètre dans le bouchon fileté en téflon sur lequel est vissée la cellule ; d'où un nouvel effet thermique parasite dû au passage de la vapeur du solvant. Il faut aussi que le mercure soit sans action sur le milieu. Les joints (matière plastique, caoutchouc...) doivent être inertes au montage.

Voyons maintenant comment réaliser une mesure : le dispositif étant en place dans le microcalorimètre, nous enregistrons le zéro expérimental après avoir atteint l'équilibre thermique. Puis nous produisons avec la seringue une surpression : le mercure est chassé et le solvant vient dissoudre le solide. Nous nous sommes aperçu que l'homogénéité de la solution était atteinte après avoir procédé à deux agitations ; une troisième action du piston de la seringue ne faisant apparaître que les phénomènes thermiques parasites. Ceux-ci sont reconnaissables par l'allure de la courbe enregistrée qu'ils déterminent et qui a toujours le même aspect.

On observe tout d'abord un décalage systématique du zéro expérimental vers le domaine endothermique et qui est dû à une évaporation constante du méthanol.

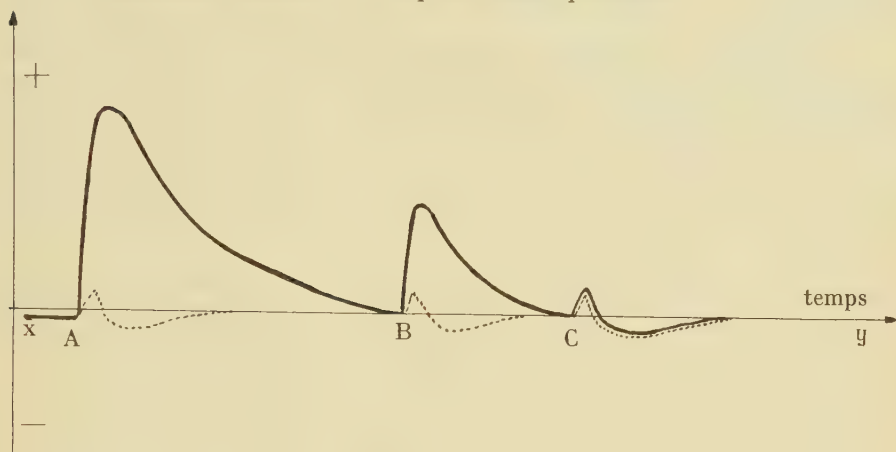
D'autre part, que se passe-t-il chaque fois que nous réalisons une agitation du milieu ? Il se produit d'abord une compression brusque de l'espace nuisible, donc une condensation de solvant ; cette compression cesse rapidement et du fait de la montée du solvant dans le tube de verre, il y a détente, donc vaporisation dans l'espace nuisible. Ces deux phénomènes successifs sont très facilement reconnaissables sur la courbe enregistrée. Le premier, exothermique, est représenté par un pic, alors que le second, plus lent à s'établir, est représenté par une courbe très arrondie qui revient lentement vers le zéro.



Tenant compte de ceci, nous pouvons donc décomposer la courbe enregistrée lors d'une expérience de la façon suivante :

En trait plein : courbe effectivement enregistrée.

En pointillé : courbe due aux phénomènes parasites.



xA : zéro expérimental,

AB : dissolution,

BC : agitation, fin de la dissolution,

Cy : dissolution terminée, phénomènes parasites seuls.

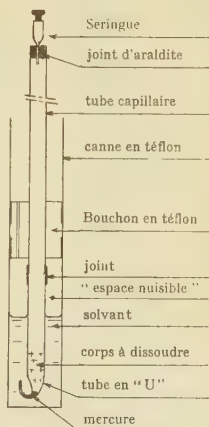
Ces phénomènes parasites peuvent être mesurés, mais ils ne sont malheureusement pas reproductibles.

Nous avons essayé de réduire ces effets en procédant à quelques modifications. Le filetage par lequel la cellule est raccordée à la canne en téflon a d'abord été enduit de graisse de silicone, ce qui limite une partie de l'évaporation. Dans le même but la partie intérieure de la canne en téflon a été garnie de tampon d'ouate imbibés de méthanol. On arrive ainsi à réduire sensiblement le décalage systématique du zéro expérimental.

Par ailleurs, nous avons raccordé le tube de verre en U, non plus dans la cellule mais au-dessus du joint fileté, de façon à éviter toute action du méthanol sur le joint en caoutchouc.

En plus de ces difficultés, s'en ajoutaient d'autres. Il fallait pouvoir faire varier la concentration de la solution. Or, nous opérons toujours avec un volume de méthanol tel que l'espace nuisible soit le plus faible possible. La quantité employée était d'environ 8 cc. Et nous ne pouvions utiliser une trop grande masse d'iodure, car l'effet thermique devenait trop important et le tube en U se bouchait très facilement, empêchant l'homogénéisation de la solution ainsi qu'une dissolution totale.

Pour les très grandes dilutions (au-delà de 1 Ina pour 1000 molécules de méthanol) la masse à dissoudre étant très faible (d'où une erreur importante sur la pesée) nous avons préparé des solutions de concentration connue dont nous prélevions une partie qui était évaporée dans le tube en U puis dissoute suivant le



processus déjà décrit. Nous n'avons pu par cette méthode obtenir de résultats précis.

Nous avons fait de très nombreuses mesures en modifiant successivement les conditions expérimentales comme nous l'avons indiqué ci-dessus, mais les résultats obtenus étaient entachés de trop d'erreurs pour être utilisables.

En résumé, ce dispositif ne nous a pas donné complète satisfaction car les résultats sont entachés d'erreurs dont la principale porte sur la mesure de la chaleur. Cette erreur étant due surtout à la vaporisation du méthanol dans l'espace nuisible.

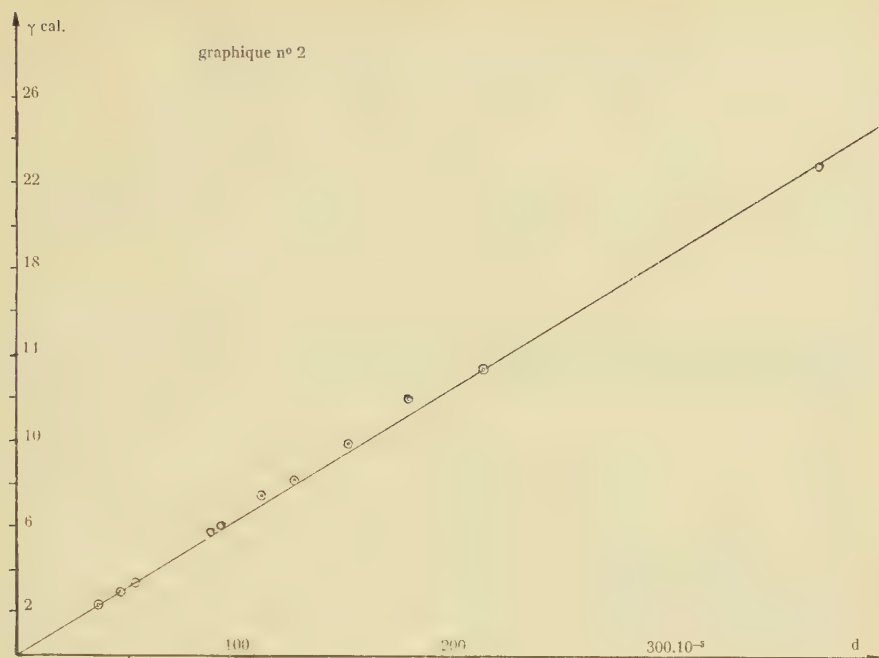
A titre d'exemple voici quelques-uns des résultats obtenus qui sont reportés sur le graphique n° 1.



Nous avons reporté ces résultats de deux façons différentes. Les deux premières colonnes expriment la dilution D (en nombre de molécules de solvant pour une molécule de soluté) en fonction de la chaleur de dissolution correspondante Q.

D	Q	d	q
234	6140	$427,3 \cdot 10^{-5}$	26,1
265	6115	377	23
467	6335	214	13,5
566	6780	176	11,97
658	6530	151,9	9,92
780	6390	128	8,19
900	6665	111	7,40
1090	6560	91,9	6,03
1140	6545	87,7	5,74
1940	6510	51,5	3,35
2190	6360	45,6	2,90
2755	6530	36	2,37
2773	6465	36	2,33
2810	6446	35,5	2,29

Les deux colonnes suivantes expriment la dilution d (en nombre de molécules de soluté pour une molécule de solvant) en fonction de la chaleur de dissolution correspondante q. (Graphique n° 2).



Remarquons alors la chose suivante :

Dans le premier système de représentation, la chaleur de dissolution pour les grandes dilutions auxquelles nous nous trouvons, varie très peu : au maximum quelques centaines de calories. Supposons une erreur de 2 % sur 6 000 calories, nous voyons que l'erreur est de l'ordre de grandeur de la variation de la chaleur de dissolution dans ce domaine. Par contre, le second système de représentation fait varier la chaleur dans de plus grandes proportions (de 2 à 26 calories). Les points expérimentaux sont donc plus correctement alignés comme le montre le graphique n° 1. De plus nous verrons plus loin que de cette manière nous éliminons une cause d'erreur.

CHAPITRE VIII

RECHERCHE D'UN NOUVEAU DISPOSITIF ET RÉSULTATS

Etant donné l'importance des phénomènes parasites inhérents au système précédemment décrit, et aussi pour obtenir des concentrations plus grandes, il nous fallait trouver un dispositif annulant ou réduisant fortement ces inconvénients.

Il fallait tout d'abord éliminer l'espace nuisible ou tout au moins le réduire.

En effet, en plus du phénomène d'évaporation du solvant dont nous avons déjà parlé, intervient la variation de tension de vapeur de ce solvant provoquée par la dissolution. Supposons le cas d'une substance réduisant de moitié la tension de vapeur après dissolution. L'espace libre au-dessus du liquide étant de 5 cm³ et la tension maximum de la vapeur de méthanol à 20° C de 97 mm de mercure, cet espace contient environ 0,655 mgr de méthanol.

Si $0,655/2 = 0,327$ mg de méthanol se sont condensés après mélange, l'effet thermique correspondant est de :

$$0,327 \cdot 10^{-3} \times 270 = 0,088 \text{ cal.}$$

Or nous opérons dans le microcalorimètre avec des quantités de produit telles que les effets thermiques sont de l'ordre de 1 à 2 calories (rarement au-delà). La correction à introduire affecterait donc la mesure de 8 à 4 %, ce qui est important.

On s'aperçoit donc par cet exemple de l'influence sur les micromesures de phénomènes habituellement considérés à l'échelle macroscopique comme secondaires.

Remarquons cependant que nous avons pris un cas extrême : 5 cm³ d'espace nuisible est un maximum et une réduction de moitié de la tension de vapeur saturante du méthanol est une approximation sans doute exagérée eu égard aux très faibles variations de concentration que nous effectuons.

La suppression de cet espace nuisible conduisait à imaginer une enceinte contenant le système d'agitation (à l'aide du tube en U) enceinte qui renfermerait le solvant et qui ne serait reliée à l'extérieur que par le tube capillaire, prolongation du tube en U. Un rodage devrait permettre d'effectuer séparément les pesées de solvant et de soluté, en dissociant les deux parties du dispositif.

Nous sommes alors arrivé à la réalisation du dispositif suivant (fig. I).

Le solvant est placé dans le tube T. Ce tube est relié par l'intermédiaire d'un rodage R au tube S qui contient le sel à dissoudre. Une petite aigrette A, creuse, servira à assurer constamment l'égalité des pressions intérieure et extérieure.

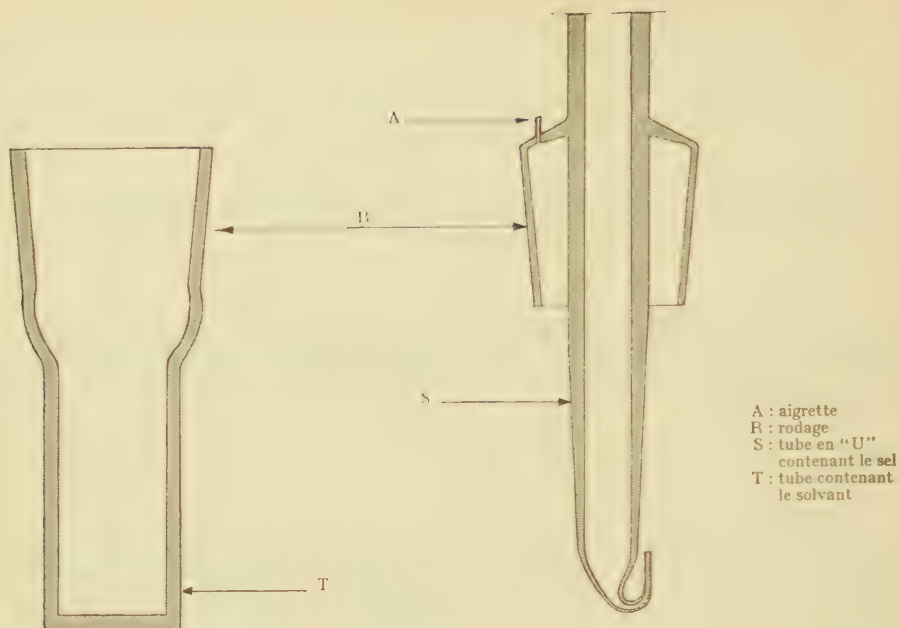


Fig. 1

DISPOSITIF POUR LA MESURE DE CHALEUR DE DISSOLUTION

Le tout est ensuite placé dans la cellule qui contient du mercure en quantité suffisante pour recouvrir l'orifice de l'aigrette A. Le système est réalisé en verre PYREX.

PESÉE ET MISE EN PLACE DES PRODUITS

En premier lieu une goutte de mercure est placée dans le tube coudé en U ; puis le sel est introduit et pesé.

Le solvant est ensuite pesé séparément dans le tube T. Il y est introduit à l'aide d'une seringue. Le sel (iodure de sodium) est gardé constamment en étuve à 100° C de façon à le conserver sec. Le méthanol est préparé de la même manière que celui utilisé pour déterminer la courbe de solubilité. Les pesées sont effectuées sur une balance Mettler donnant le 1/10 de mg.

L'ensemble du système est ensuite placé dans la cellule suivant le schéma n° 2. Le mercure qui baigne le tout assure une excellente conduction thermique.

ANALYSE DES PHÉNOMÈNES

Une fois l'équilibre thermique atteint dans le microcalorimètre (zéro

expérimental stable) une légère surpression est effectuée à l'aide de la seringue pour chasser le mercure. Le solvant vient dissoudre le sel et une ou deux actions de ce genre sont en général suffisantes pour assurer une dissolution complète. Cependant il arrive que le sel fasse bouchon dans le tube, il est alors nécessaire d'effectuer une ou plusieurs dépressions.

Afin de contrôler la faible importance des phénomènes parasites produits avec ce nouveau dispositif, nous avons effectué des expériences à blanc, c'est-à-dire sans sel et en utilisant la plus grande sensibilité de l'appareil. Les diagrammes obtenus ont tous l'aspect suivant, identique à celui obtenu avec le premier montage, mais cette fois ils sont parfaitement reproductibles et de très faible importance.

Tout d'abord la surpression chasse le mercure et produit une légère condensation de la vapeur du solvant, ce qui se traduit par un pic (partie a) puis le solvant remonte dans le tube en U, d'où une vaporisation lente (partie b); le phénomène inverse se produit de la même manière

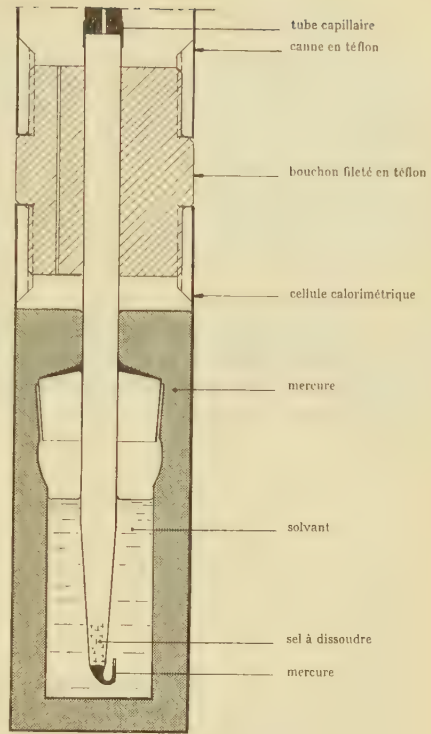
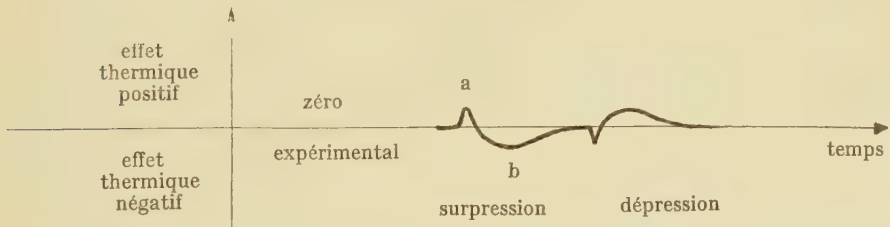


Fig. 2

dans le cas d'une dépression.



L'aigrette A fixée sur le dispositif permet d'atténuer ces variations de pression, en livrant passage soit à une partie de la vapeur au cours de la compression, soit à quelques gouttes de mercure si l'on produit une dépression. Le diamètre convenable de l'orifice de l'aigrette est obtenu par tâtonnement :

- trop faible, il se bouche facilement et cela devient très gênant au moment où l'on raccorde le tube T car il y a remontée dans le tube en U ;
- trop large, le mercure s'écoule malgré sa forte tension superficielle.

Quant à la valeur des effets thermiques parasites, elle est de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^{-4}$ calorie ce qui est parfaitement négligeable devant la grandeur des phénomènes à mesurer (1 à 2 calories).

IMPORTANCE DE L'ESPACE NUISIBLE

La réduction du volume du milieu réactionnel entraîne la possibilité d'obtenir des concentrations beaucoup plus fortes, allant presque jusqu'à la saturation. L'espace nuisible est particulièrement réduit. En effet, le volume total est d'environ $1,8 \text{ cm}^3$ (à diminuer du volume du tube en U). Nous estimons alors l'espace nuisible à environ $0,3 \text{ cm}^3$. Si nous reprenons l'estimation précédente pour la variation de la tension de vapeur du solvant : nous constatons que dans $0,3 \text{ cm}^3$ sont vaporisés $0,040 \cdot 10^{-3} \text{ gr}$ de méthanol. L'effet thermique correspondant à une diminution de moitié de la tension serait de :

0,005 calorie ; ce qui dans ce cas extrême et pour une mesure portant sur 1 calorie provoque une erreur de 0,5 %. La reproductibilité de cette erreur est excellente si l'on a soin d'envoyer un volume d'air chaque fois identique avec la seringue. En résumé nous pouvons affirmer que ce dispositif élimine en grande partie les causes d'erreur que présentait le dispositif précédent.

RÉSULTATS

Nous avons effectué de très nombreuses mesures, car la délicatesse de l'appareillage faisait que, en moyenne, une mesure sur trois était correcte. Les causes d'incident en cours de manipulation étant nombreuses ; citons par exemple :

Remontée du solvant dans le tube central au moment du raccordement du rodage ; quantité de mercure insuffisante pour isoler le sel du solvant ; séchage imparfait du dispositif et surtout, dissolution incomplète et obturation du tube par le sel non dissous.

Le temps requis pour faire une mesure pouvait se détailler comme suit

- une demi-heure pour la préparation de la mesure (séchage du dispositif, pesée des produits) ;
- deux heures pour atteindre l'équilibre thermique de l'appareil ;
- une heure pour effectuer la mesure proprement dite.

Ce qui représente environ trois heures et demie à quatre heures pour une mesure.

Les pesées étaient faites comme nous l'avons dit au 1/10 de mg. Les surfaces étaient planimétrées à l'aide d'un planimètre de précision Coradi. Chaque courbe était planimétrée cinq fois et la moyenne obtenue ne s'écartait jamais de plus de 5 à 10 mm² des valeurs extrêmes. Les surfaces mesurées étaient comprises entre 2.000 et 7.000 mm².

Pour parvenir à des concentrations élevées proches de la saturation, nous avons opéré de la manière suivante :

Nous prenions une certaine quantité de solution de concentration connue et dont la chaleur de dissolution correspondante avait été bien déterminée ; puis nous y dissolvions des quantités de sel variables. Nous avons répété cette opération avec six solutions de départ, ce qui nous a permis d'arriver presque jusqu'à la saturation.

Du point de vue de la représentation nous avons exprimé nos résultats de trois manières différentes :

1° Courbe A. Nous avons porté la chaleur de dissolution Q en calories par molécule d'iodure de sodium en fonction de la dilution exprimée en molécules de solvant pour une molécule d'iodure.

2° Courbe B. Nous avons porté la chaleur de dissolution q en calories pour n molécules d'iodure par molécule de solvant en fonction de la dilution d , exprimée en nombre de molécules d'iodure par molécule de solvant.

3° Courbe C. Afin de faire figurer tous nos points expérimentaux sur un même diagramme, nous avons porté $\log_{10} q$ en fonction de $\log d$.

Cette méthode a deux avantages :

- le premier est de pouvoir placer sur une même courbe des dilutions variant dans de grandes proportions ;
- le deuxième est de pouvoir extrapoler facilement la courbe pour obtenir la chaleur de dissolution intégrale ou chaleur de dissolution à saturation.

Toutes ces mesures ont été effectuées à la température de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.
Le premier tableau donne les mesures faites directement, c'est-à-dire dissolution du sel dans le solvant pur.

Le second tableau donne les résultats des mesures faites en dissolvant le sel dans une solution de concentration connue.

Remarques sur la courbe A.

Ce mode de représentation montre bien que la chaleur de dissolution

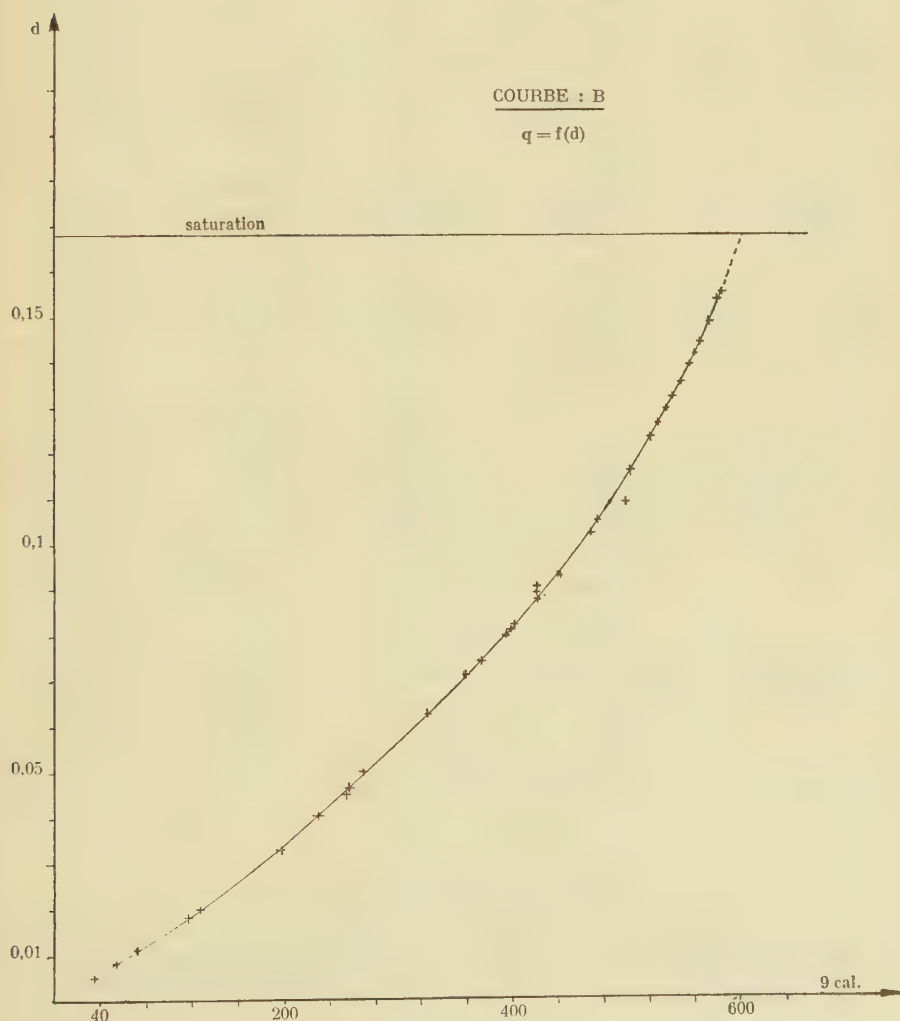


tend vers une valeur constante quand la concentration diminue. Par contre, la détermination de la chaleur de dissolution à saturation devient très incertaine puisque dans ce domaine la chaleur varie considérablement pour une faible variation de la concentration. De plus, on ne peut représenter convenablement la courbe complète, car cela reviendrait à comprimer fortement la partie intéressante qui se situe entre les concentrations 6 et 30.

Remarques sur la courbe B.

La courbe B, comme l'on peut s'en rendre compte, a un aspect beaucoup plus régulier, les points s'alignent mieux que pour la courbe A. Ceci provient du fait suivant :

En effet comparons les erreurs commises suivant le mode de représentation.



Q	D	q	d
5190	15.94	325.45	0.0627
5377	19.96	269.1	0.0501
5504	21.55	255.4	0.0464
5608	22.22	252.40	0.0450
5705	24.81	229.9	0.0403
5997	30.30	197.9	0.0330
6110	50	122.2	0.0200
6136	50	122.7	0.0200
6139	55.86	109.9	0.0179
6261	90.09	69.5	0.0111
6321	119.76	52.8	0.00835
6384	172.41	37	0.0058

Concentration initiale	Concentration finale . d	q calories	D	Q calories
0.0450	0.07127	359.92	14.03	5050
	0.0742	371.92	13.47	5012
	0.08148	400.87	12.27	4920
	0.08957	423.94	11.16	4733
0.0627	0.08038	395.34	12.44	4918
	0.0828	403.64	12.07	4875
	0.0880	423.11	11.36	4808
	0.09059	424.88	11.03	4690
	0.0931	439.99	10.74	4726
	0.1096	508.7	9.12	4641
0.0900	0.1029	468.44	9.71	4552
	0.10498	474.88	9.52	4523
	0.1167	507.28	8.56	4347
	0.1237	519.29	8.08	4198
0.1167	0.1271	530.30	7.86	4172
	0.1302	539.24	7.68	4141
	0.1330	545.62	7.516	4102
0.1302	0.1360	552.1	7.35	4058
	0.1402	560	7.13	3994
	0.1420	564.2	7.04	3972
0.1402	0.1450	571	6.89	3938
	0.1492	576	6.70	3860
	0.1540	584	6.49	3792
	0.1550	586	6.45	3780

Pour la courbe A :

— la dilution est calculée en faisant :

$$\frac{n \text{ molécules de méthanol}}{n \text{ molécules d'iodure}} = D \quad \text{d'où : } \frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta m_{\text{I}_2}}{m_{\text{I}_2}} + \frac{\Delta m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

— la chaleur Q est obtenue en faisant : $\frac{q_{\text{mesurée}} \times 150}{m_{\text{INa}}} = Q$

150 étant la masse moléculaire de INa.

d'où l'erreur relative : $\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta q_{\text{mesurée}}}{q_{\text{mesurée}}} + \frac{\Delta m_{\text{INa}}}{m_{\text{INa}}}$

Pour la courbe B :

— la dilution d est obtenue par : $\frac{I}{D} = d = \frac{n \text{ molécules de INa}}{n \text{ molécules de méthanol}}$

d'où l'erreur relative : $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta m_{\text{INa}}}{m_{\text{INa}}} + \frac{\Delta m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}$

— la chaleur q est obtenue par : $\frac{q_{\text{mesurée}} \times 32}{m_{\text{CH}_3\text{OH}}} = q$

d'où, l'erreur relative : $\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta q_{\text{mesurée}}}{q_{\text{mesurée}}} + \frac{\Delta m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}$

Nous voyons que dans les deux cas, l'erreur sur la dilution est la même : elle est due à l'erreur commise sur les pesées du sel et du solvant.

Prenons un exemple : $m_{\text{INa}} = 50 \text{ mg.}$

$m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 500 \text{ mg.}$

Les pesées étant faites à 1/10 de mg (donc à $\pm 2/10$ de mg) l'erreur sur m_{INa} est de 0,4/100 soit 10 fois plus que sur la masse de solvant.

Pour la courbe C :

Cette courbe offre entre autres avantages de faire figurer les grandes dilutions sans pour cela restreindre le domaine des fortes concentrations.

De plus, elle permet par une extrapolation pratique d'obtenir la chaleur de dissolution à saturation.

A 20° C, la saturation de l'iodure de sodium dans le méthanol est de 79 g pour 100 g de solvant (déterminé d'après la courbe de solubilité). Soit une dilution d , de 0,1685 molécule de INa pour 1 molécule de CH_3OH (ou encore de 5,93 molécules de méthanol pour 1 molécule de INa).

La courbe extrapolée pour cette valeur nous donne :

$$\log. q = 2,781$$

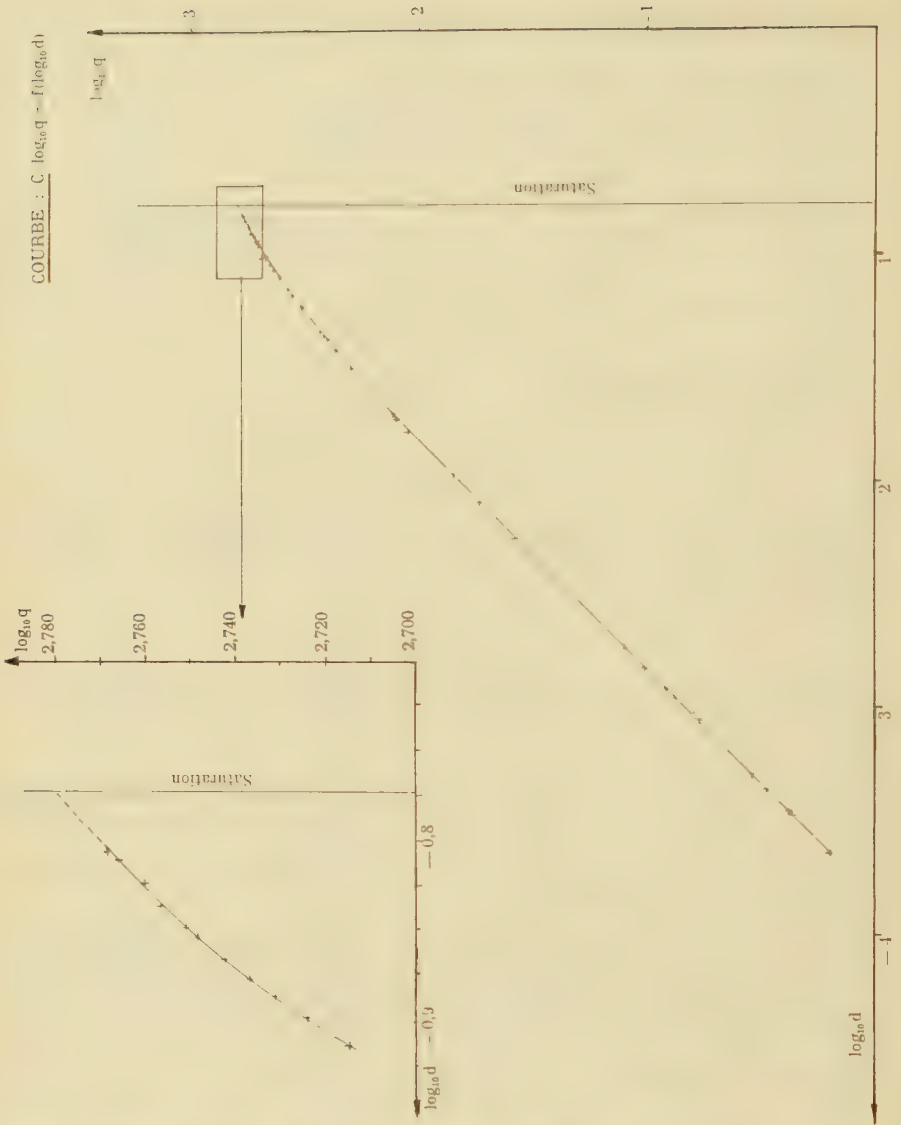
Nous en déduisons la chaleur de dissolution à saturation à 20° C dans le méthanol : 3.585 calories par molécule de INa (Q).

PRÉCISION

Faisons une application numérique des erreurs explicitées plus haut :

$q_{\text{mesurée}}$: c'est la chaleur directement mesurée au microcalorimètre. L'imprécision provient comme nous l'avons vu, de la mesure de la surface : $\pm 5 \text{ mm}^2$. Prenons le cas moyen d'une surface de 4.000 mm^2 .

m_{INa} et $m_{\text{CH}_3\text{OH}}$: les produits sont pesés à 1/10 de mg. près. Pre-



nous 50 mg d'iodure et 500 mg de solvant. Nous aurons en définitive :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{0,4}{100} + \frac{0,04}{100} = \frac{0,44}{100}$$

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{0,5}{400} + \frac{0,4}{100} = \frac{0,5}{100}$$

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{0,5}{400} + \frac{0,04}{100} = \frac{0,16}{100}$$

Le passage par la courbe en logarithmes nous a été utile pour extrapoler la valeur de la chaleur à saturation. Pour exprimer Q, il faut effectuer maintenant : qx/D , ce qui réintroduit l'erreur sur D. Si l'on veut avoir la précision

sur la valeur de la chaleur de dissolution, il faut tenir compte en plus de l'erreur sur l'étalonnage. Si bien que finalement on obtient Q avec la précision suivante :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta q}{q} + \frac{\Delta D}{D} + E \quad E = \text{erreur sur étalonnage}$$

soit :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{0,16}{100} + \frac{0,44}{100} + \frac{0,3}{100} \approx \frac{1}{100}$$

soit $Q = 3.585 \pm 35$ calories.

REMARQUES :

En fait, ces erreurs ont été largement calculées :

- La surface des courbes mesurées était souvent supérieure à 4.000 mm².
- Les masses d'iodure pesées étaient souvent supérieures à 50 mg.
- Quant à l'étalonnage, il a été fait en prenant la moyenne de plusieurs mesures parfaitement concordantes ; et de plus la déviation mesurée était souvent supérieure à 100 mm. (Voir étalonnage.)
- Quant à l'erreur sur l'extrapolation, on peut admettre qu'elle compense les trois points précédents.

En conséquence, on peut dire que la chaleur de dissolution à saturation de INa dans CH₃OH à 20° C est obtenue avec une erreur moyenne de 1 %.

Quelques valeurs de la chaleur de dissolution de l'iodure de sodium dans le méthanol étaient déjà connues. Cependant, celles-ci ne sont pas parfaitement concordantes et cela s'explique par les difficultés expérimentales dues principalement au solvant lui-même.

Askew, Jackson, Gatty et Wolfenden (12) ont rencontré ces difficultés et leur attribuent quatre causes principales :

- la grande volatilité des solvants non aqueux et l'effet thermique important dû à l'évaporation ;
- l'hygroscopicité des solvants et des sels ;
- la faible solubilité de certains sels ;
- la difficulté d'obtenir des solvants purs.

Dans ces conditions, la précision des résultats qu'ils donnent est connue à ± 250 calories.

Il faut signaler que les valeurs connues concernant l'iodure de sodium (de même que pour de nombreux sels) ont été effectuées à grande dilution.

L'intérêt des mesures effectuées à grande dilution est qu'elles permettent d'atteindre la chaleur de solvation des ions, et par conséquent, de donner des indications sur la nature des interactions ion-solvant.

Les mesures que nous avons effectuées permettent de connaître la variation de la chaleur de dissolution à partir de la saturation jusqu'à la dilution d'une molécule d'iodure pour 100 molécules de solvant.

A dilution infinie, les valeurs connues sont $+ 7.000 \pm 100$ calories (13), 7.260 calories (9) à 25° C et 7.520 ± 250 calories (12) à 20° C.

CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce travail, quelques propriétés de l'iodure de sodium dans le méthanol.

Parmi les solvants non aqueux, le méthanol possède une constante diélectrique relativement élevée et cette propriété lui confère un pouvoir solvant important vis-à-vis des sels à structure ionique. L'iodure de sodium notamment y est particulièrement soluble.

Nous avons donc déterminé sa courbe de solubilité entre $-0,2^{\circ}\text{C}$ et $+35,4^{\circ}\text{C}$. Cette détermination nous a permis de mettre en évidence un solvate à trois molécules de méthanol. Nous en avons précisé la limite supérieure d'existence et nous avons trouvé qu'il présentait une fusion non congruente à $26,5^{\circ}\text{C}$. Sa composition est alors très éloignée de la composition de la solution en équilibre avec lui à cette température.

Nous nous sommes rendu compte du peu de données fournies par la littérature quant à la solubilité de l'iodure de sodium. Les valeurs connues étant de plus, fort peu cohérentes. Les écarts observés semblent provenir du fait que les produits utilisés n'étaient pas parfaitement purs et que les auteurs (la littérature à ce sujet date souvent de soixante ans) n'attachaient peut-être pas assez d'importance à l'hygroscopicité de ceux-ci. Nous nous sommes donc attaché à définir la pureté de nos produits et à préciser de notre mieux les méthodes que nous avons employées pour nous permettre d'opérer dans un milieu anhydre. Nous avons notamment effectué nos manipulations dans une « boîte à gants » étanche en atmosphère sèche.

Nous avons ensuite mesuré la tension de dissociation du solvate ce qui nous a permis de confirmer sa température de décomposition. Nous avons opéré par une méthode statique et la courbe de la tension de dissociation obtenue peut se mettre sous forme d'une droite vérifiant l'équation :

$$\log_{10}P = A + \frac{B}{T}$$

Connaissant la tension de dissociation nous pouvions en déduire la constante d'équilibre de la réaction et de là, parvenir aux fonctions thermodynamiques du solvate.

Nous avons donc calculé les variations des fonctions thermodynamiques (enthalpie, énergie libre, entropie) au cours de la réaction de dissociation du solvate.

Puis à l'aide de données bibliographiques, nous avons calculé la valeur de ces grandeurs qui correspondent à la formation du solvate.

Les résultats ont été comparés à ceux déjà connus pour quelques hydrates.

Nous avons ensuite établi la courbe de la chaleur de dissolution de l'iodure de sodium dans le méthanol en fonction de la concentration et à 20°C . Nous avons trouvé pour valeur à la saturation, une chaleur de dissolution exothermique de : 3.585 ± 35 calories.

Pour effectuer ces mesures nous avons utilisé le microcalorimètre E. Calvet. Mais aucun dispositif convenable pour cette étude ne semblant actuellement connu, nous avons mis au point un montage réduisant dans de grandes proportions les effets parasites dus à l'emploi d'un solvant hautement volatil. L'avantage de notre système est qu'il permet d'utiliser très peu de solvant à chaque mesure et que l'on peut atteindre la chaleur de dissolution à saturation où la vitesse de dissolution est particulièrement lente.

Finalement dans le dernier chapitre, nous avons déterminé à l'aide de la diffraction des rayons X quelques constantes cristallographiques du solvate : notamment le système cristallin (il est hexagonal), les paramètres de la maille et le groupe spatial.

Il nous semble que l'intérêt de l'étude des sels dans les solvants polaires non aqueux est grand car, s'ils présentent de nombreuses analogies avec l'eau, ils permettent de nombreuses réactions impossibles à réaliser en solutions aqueuses. Et nous pensons que c'est grâce à cela que l'on pourra préciser la nature exacte des interactions ion-solvant et des liaisons dans les solvates.

RÉFÉRENCES

- (1) E. LLOYD, C.B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL et W.J. JONES. J. CHEM. SOC. 658-666 (1928).
- (2) TURNER et BESSETT. J. CHEM. SOC. 103 1909 (1913).
- (3) BERTHELOT. C.R. 84-1408 (1877) et Ann. Chim. Phys. (5)-12-312 (1877).
- (4) WEISSBERGER. Physical methods of organic chemistry. Interscience publishers. New York. London. 1.p. 446 (1959).
- (5) L.C. de COPPET. 30-425 (1883). Ann. Chim. Phys.
- (6) J.L. Burgaud. Thèse 3^e cycle. Paris, Mai 1962.
- (7) J. TIMMERMANS. Physico-chemical constants of pure organic compounds. Elsevier publishing company. Bruxelles. 1950.
- (8) E.F. EMLEY. Chem. Eng. Sci. 1-131-44 (1952).
- (9) Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of Standards. (N.B.S.) 1952.
- (10) ISHIKAWA, TACHIKI et MUROOKA. Bull. Inst. Phys. Chem. Research. (Tokyo). 12-212-22. (1933)
- (11) E. CALVET et PRAT. Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques. Masson. 1956.
- (12) F.A. ASKEW, JACKSON, O. GATTY et J.H. WOLFENDEN. J. Chem. Soc. 1362-76. (1934)
- (13) C. SLANSKY. J. Ame. Chem. Soc. 62.2430-34. (1940)
- (14) H. OOSAKA. Bull. Inst. Phys. Chem. Research. TOKYO). 11-1323-9 (1932).
- (15) W.D. TREADWELL et B. MAUDERLI. Helv. Chim. Acta. 27-567.71 (1944).
- (16) Y. GOBILLON, P. PIRET, M. VAN MEERSSCHE. Bull. Soc. Chim. p. 551 (1962). Bull. Soc. Chim. p. 205 (1963).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

“ LES AMMINES DU CHLORURE CUIVRIQUE ”

Vu et approuvé :

Paris, le 19 mai 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris,**

Jean ROCHE

